

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C23C 2/06  
C23C 2/26

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97192244.6

[43]公开日 1999年3月17日

[11]公开号 CN 1211286A

[22]申请日 97.12.12 [21]申请号 97192244.6

[30]优先权

[32]96.12.13 [33]JP [31]352467/96

[32]97.3.4 [33]JP [31]63923/97

[32]97.6.5 [33]JP [31]162035/97

[32]97.11.4 [33]JP [31]316631/97

[86]国际申请 PCT/JP97/04594 97.12.12

[87]国际公布 WO98/26103 日 98.6.18

[85]进入国家阶段日期 98.8.13

[71]申请人 日新制钢株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 小松厚志 辻村太佳夫 渡边幸一

山本信彦 安藤敦司 橘高敏晴

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 杨宏军

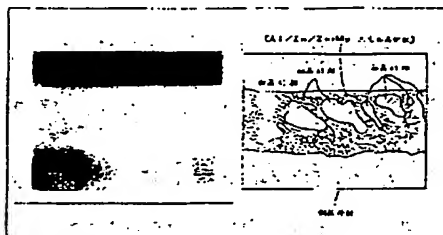
权利要求书 4 页 说明书 43 页 附图页数 15 页

[54]发明名称 耐腐蚀性和表面外观良好的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板和其制备方法

[57]摘要

具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板,它是在钢板表面上形成由 Al:4.0~10 重量%,Mg:1.0~4.0 重量%,余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的 Zn-Al-Mg 电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板,该电镀层具有在 [Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织]的基体中混合有[初晶 Al 相]或者[初晶 Al 相]和[Zn 单相]的金属组织。

为了得到具有这种金属组织的电镀层,在连续熔融电镀设备中,适当控制从电镀浴中拉升的带钢上附着的电镀层的冷却速度和电镀浴温和/或在电镀浴中添加适量的 Ti 和 B。控制在直至电镀层凝固为止期间内产生的含 Mg 的氧化膜的形态或者向电镀浴中添加适量的 Be 来抑制该电镀钢板所特有的条纹图案的产生。



## 权 利 要 求 书

1. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 它是在钢板表面上形成由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的 Zn-Al-Mg 电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板, 该电镀层具有在 [ Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织 ] 的基体中混合有 [ 初晶 Al 相 ] 的金属组织。
2. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 它是在钢板的表面上形成由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的 Zn-Al-Mg 电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板, 该电镀层具有在 [ Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织 ] 的基体中混合有 [ 初晶 Al 相 ] 和 [ Zn 单相 ] 的金属组织。
3. 权利要求 1 或者 2 记载的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 其中电镀层的金属组织是 [ 初晶 Al 相 ] 和 [ Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织 ] 的总量在 80 体积%以上, [ Zn 单相 ] 为 15 体积%以下 [ 包括 0 体积% ]。
4. 权利要求 1、2 或 3 记载的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 其中电镀层的金属组织是实质上不包含 [ Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织 ] 的基体本身或者在该基体中混合 [ Al 初晶 ] 或 [ Al 初晶 ] 和 [ Zn 单相 ] 形成的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相。
5. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法, 它是采用由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴来制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的方法, 其特征在于: 该电镀浴的浴温被控制在熔点以上 470 °C 以下, 并且直至熔融电镀层的凝固完成为止, 冷却速度控制为 10 °C/秒以上。
6. 权利要求 5 记载的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法, 其中该电镀浴的浴温在熔点以上 450 °C 以下, 冷却速度在 12 °C/秒以上。
7. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法, 它是采用由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴来制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的方法。

法，其特征在于：该电镀浴的浴温控制在 470℃ 以上，并且直至熔融电镀层的凝固完成为止，冷却速度控制为 0.5℃/秒以上。

8. 权利要求 5、6 或 7 记载的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法，其中该电镀钢板的电镀层具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织。

9. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板，它是在钢板表面上形成由 Al：4.0 - 10.0 重量%，Mg：1.0 - 4.0 重量%，Ti：0.002 - 0.1 重量%，B：0.001~0.045 重量%，余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板，该电镀层具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕的金属组织。

10. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板，它是在钢板表面上形成由 Al：4.0 - 10.0 重量%，Mg：1.0 - 4.0 重量%，Ti：0.002 - 0.1 重量%，B：0.001~0.045 重量%，余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板，该电镀层具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织。

11. 权利要求 9 或者 10 记载的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板，其中电镀层的金属组织是〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的总量在 80 体积%以上，〔Zn 单相〕为 15 体积%以下〔包括 0 体积%〕。

12. 权利要求 9、10 或者 11 记载的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板，其中电镀层的金属组织实质上不含有〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织〕基体本身或者在该基体中混合〔Al 初晶〕或者〔Al 初晶〕和〔Zn 单相〕形成的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相。

13. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板的制造方法，它是采用由 Al：4.0 - 10.0 重量%，Mg：1.0 - 4.0 重量%，Ti：0.002 - 0.1 重量%，B：0.001~0.045 重量%，余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴来制造熔融 Zn-Al-Mg 系电镀钢板的制造方法，其特征在于：该电镀浴的浴温控制在熔点以上 410℃ 以下，并且电镀之后的冷却速度控制在 7℃/秒以上。

14. 具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板的制造

方法,它是采用由 Al: 4.0 - 10.0 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%,余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴来制造熔融 Zn-Al-Mg 系电镀钢板的制造方法,其特征在于:该电镀浴的浴温控制在 410 ℃ 以上,并且电镀之后的冷却速度控制在 0.5 ℃/秒以上。

15. 权利要求 13 或者 14 记载的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀钢板的制造方法,其中电镀钢板的电镀层具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕或〔初晶 Al 相〕和〔Z 单相〕的金属组织。

16. 熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法,它是在由 Al: 4.0 - 10.0 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, 根据需要 Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴中连续浸渍带钢,从该浴中将附着熔融电镀的带钢连续拉出,向从该浴中连续拉出的熔融电镀层上吹出擦拭气体得到熔融 Zn-Al-Mg 系电镀钢板,使擦拭气体中的氧浓度为 3 体积%以下,来抑制电镀层表面上出现的线状条纹图案。

17. 熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造方法,它是在由 Al: 4.0 - 10.0 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, 根据需要 Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴中连续浸渍带钢,从该浴中将附着熔融电镀的带钢连续拉升至密封箱内,向从该浴中连续拉伸的密封箱内的熔融电镀层上吹出擦拭气体得到熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板,使密封箱内的氧浓度在 8 体积%以下,抑制电镀层表面上出现的线状条纹图案。

18. 含有 Mg 的熔融 Zn 基电镀钢板,它是在由 Al: 4.0 - 10 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, 根据需要 Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀浴中连续浸渍带钢,然后从该浴中连续拉升,直至电镀层凝固为止控制电镀层表面上生成的含 Mg 氧化膜的形态而形成陡度为 0.1 % 以下的电镀层表面,陡度〔%〕是沿着通板方向〔带钢的长度方向〕测定电镀表面的凹凸形状,由其单位长度的凹凸形状曲线通过〔1〕式求得的数值,

$$\text{陡度} [\%] = 100 \times Nm \times [M + V] / L \quad [1]$$

L = 单位长度 [100 × 10<sup>3</sup> 微米以上, 例如 250 × 10<sup>3</sup> 微米],

$N_m$  = 单位长度中的峰数,

$M$  = 单位长度中的平均峰高〔微米〕,

$V$  = 单位长度中的平均峰谷深度〔微米〕。

19. 熔融 Zn 基电镀钢板, 它是在钢板表面进行由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, Be: 0.001~0.05 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融 Zn-Al-Mg 系电镀形成的。

20. 熔融 Zn 基电镀钢板, 它是在钢板表面进行由 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, Ti: 0.002 ~ 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, Be: 0.001~0.05 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融 Zn-Al-Mg 系电镀形成的。

21. 抑制熔融电镀层上出现的条纹图案的方法, 其特征在于在含有 Al: 4.0 ~ 10 重量%, Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%, 根据需要 Ti: 0.002 ~ 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融电镀浴中添加 Be: 0.001~0.05 重量%。

# 说 明 书

## 耐腐蚀性和表面外观良好的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板和其制备方法

本发明涉及耐腐蚀性和表面外观良好的 Zn-Al-Mg 电镀钢板和其制备方法。

### 背景技术

在 Zn 中含有适量 Al 和 Mg 的熔融电镀浴中浸渍钢板进行该合金的电镀所形成的钢板具有良好的耐腐蚀性是已知的，因此，一直以来对于这种 Zn-Al-Mg 系电镀钢板进行各种开发研究。但是，现在还没有该体系的电镀钢板作为工业制品在商业上成功的例子。

例如，自从美国专利 3505043 的说明书，提出采用由 Al：3 - 17 重量%，Mg：1 - 5 重量%，余量为 Zn 组成的熔融电镀浴制成的具有优良耐腐蚀性的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板以来，已有日本专利特公昭 64-8702 号公报、特公昭 64-11112 号公报、特开平 8-60324 号公报等提出通过相对于这种基本的浴组成混合各种添加元素，或者限制制备条件，来进一步改善耐腐蚀性和使之利于制造。

在这种熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的工业制造中，不用说所得到的熔融电镀钢板具有优良的耐腐蚀性，还需要能够制造耐腐蚀性和表面外观良好的带钢制品。也就是说，必须通过如在常规熔融镀锌钢板和熔融镀铝钢板的制造中所采用的常规连续熔融电镀设备中连续穿引带钢，稳定制造耐腐蚀性和表面外观良好的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板。在本说明书中，即使是在连续熔融电镀设备中连续穿引带钢制造的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板，为简便起见称为熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板。即电镀钢板和电镀带钢表示相同的物质。

在 Zn-Al-Mg 的三元平衡状态图上，可以看到在 Al 约为 4 重量%，Mg 约 3 重量%附近，有熔点最低的三元共晶点〔熔点 = 343℃〕。所以，在以 Zn-Al-Mg 三元合金为基础制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板时，显然，在该三元共晶点附近的组成是有利的。

但是，在采用该三元共晶点附近的浴组成时，在电镀层的金属组织中，

$Zn_{11}Mg_2$  系的相, 实际上是  $Al/Zn/Zn_{11}Mg_2$  的三元共晶的基体本体或者该基体中〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Al 单相〕混合形成的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相会发生在局部结晶的现象。这种在局部结晶的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相比其它的相〔 $Zn_2Mg$  系的相〕容易变色, 放置的话, 该部分会变成非常醒目的颜色, 表面外观明显恶化。因此显著降低电镀钢板的制品价值。

加之, 根据本发明者的经验, 在该  $Zn_{11}Mg_2$  系的相在局部结晶的情况下, 显然会发生该结晶部分优先被腐蚀的现象。

因此, 本发明的目的在于解决这种问题, 提供具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融  $Zn-Al-Mg$  电镀钢板。

进而本发明的发明者们的经验是对于该系的电镀浴来说, 如果采用连续浸渍带钢从浴中拉出的常规熔融电镀操作, 沿着板的宽度方向会产生线状条纹图案。这样的线状条纹图案, 在制造不含有  $Mg$  的  $Zn$  基电镀钢板时, 例如, 即使在浴中添加  $Al$ , 在通常的条件下也不会产生, 而且即使镀铝钢板也没有这样的例子。本发明的发明者们发现其原因与电镀浴中的  $Mg$  有关, 即, 以间隔产生沿板宽方向的线状条纹图案是含有  $Mg$  的熔融  $Zn$  基电镀钢板所特有的。

本发明的发明者们认为这是由于在从浴中拉出之后的带钢上附着的电镀层表面上, 生成处于熔融状态的含有  $Mg$  的氧化膜, 通过它的生成, 电镀层表面部分的表面张力和粘性变成与其它熔融镀锌钢板和熔融镀铝钢板不同的特殊状态。解决这种特殊的问题也是该电镀钢板的工业化制造不可缺少的。

因此, 本发明的目的之一是得到没有这种图案的表面外观良好的钢板。

#### 发明的说明

本发明提供了耐腐蚀性和表面外观良好的熔融  $Zn-Al-Mg$  电镀钢板, 它是在钢板表面上形成由  $Al$ : 4.0 ~ 10 重量%,  $Mg$ : 1.0 ~ 4.0 重量%, 余量是  $Zn$  以及不可避免的杂质组成的熔融  $Zn-Al-Mg$  电镀层的熔融  $Zn$  基电镀钢板, 该电镀层具有在〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶  $Al$  相〕或者〔初晶  $Al$  相〕和〔 $Zn$  单相〕的金属组织。

该电镀层的金属组织最好是〔初晶  $Al$  相〕和〔 $Al/Zn/Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕的总量在 80 体积%以上, 〔 $Zn$  单相〕在 15 体积%以下〔包括 0

体积%〕。

具有该金属组织的电镀层的熔融电镀钢板采用由 Al: 4.0 - 10 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融电镀浴, 来进行熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的制造, 该电镀浴的浴温被控制在熔点以上, 450 °C 以下, 而且直至熔融电镀层的凝固完成为止, 冷却速度都被控制在 10 °C/秒以上, 或者, 该电镀浴的浴温在 470 °C 以上, 直至熔融电镀层的凝固完成为止, 冷却速度被控制在 0.5 °C/秒以上进行制造。

本发明提供耐腐蚀性和表面外观良好的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 它是在钢板表面上形成由 Al: 4.0 - 10.0 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的电镀层制成的熔融 Zn 基电镀钢板, 该电镀层具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织。这种添加了 Ti · B 的电镀层的金属组织最好是〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的总量在 80 体积%以上, 〔Zn 单相〕在 15 体积%以下〔包括 0 体积%〕。

在这种添加了 Ti · B 的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的情况下, 采用由 Al: 4.0 - 10.0 重量%, Mg: 1.0 - 4.0 重量%, Ti: 0.002 - 0.1 重量%, B: 0.001~0.045 重量%, 余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融电镀浴, 该电镀浴的浴温被控制在熔点以上, 410 °C 以下, 并且电镀之后的冷却速度被控制在 7 °C/秒以上, 或者该电镀浴的浴温在 410 °C 以上, 并且电镀之后的冷却速度被控制为 0.5 °C/秒以上, 由此制造具有在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕形成的金属组织的熔融电镀钢板。

本发明为了抑制在该系的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板上容易产生的板宽方向的线状条纹图案, 采取的方法是, 直至从浴中连续拉出的带钢表面上附着的熔融状态的电镀层凝固为止, 控制在其表面上生成的含 Mg 氧化膜的形态, 更具体地说, 将擦拭〔ワイピング〕气体中的氧浓度调节到 3 体积%以下, 或者设置将从浴中拉出的钢板与大气隔绝的密封箱, 该密封箱内的氧浓度在 8 体积%以下是有利的。

进而, 由本发明可知, 如果在电镀浴中添加适量的 Be, 具体地说添加



0.001~0.05 重量%的 Be，能够抑制这种在板宽方向的线状条纹图案的产生。因此，本发明还提供采用在由 Al: 4.0 ~ 10 重量%，Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%，根据需要 Ti: 0.002 ~ 0.1 重量%和 B: 0.001~0.045 重量%，余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成的熔融 Zn-Al-Mg 系的电镀浴中添加 0.001~0.05 重量%的 Be 形成的熔融电镀浴制造的没有这种条纹图案的熔融 Zn 基电镀钢板。

#### 附图的简单说明

图 1 是表示本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的电镀层横截面的金属组织的电子显微镜 2 次电子像照片和其说明图。

图 2 是图 1 的金属组织中的由 [ Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织 ] 形成的基体部分的放大电子显微镜 2 次电子像照片和其说明图。

图 3 是表示本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的电镀层横截面的金属组织 [ 除含有 Zn 单相之外与图 1 相同的组织 ] 的电子显微镜 2 次电子像照片和其说明图。

图 4 是表示本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的电镀层横截面的金属组织 [ 除含有 Zn 单相之外，与图 1 是相同的组织，是比图 3 的初晶 Al 相小的组织 ] 的电子显微镜 2 次电子像照片和其说明图。

图 5 是拍摄可目测大小的斑点状 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相以点状出现的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的表面照片。

图 6 是切断图 5 的斑点部分的横截面的电子显微镜 2 次电子像照片 [ 倍率: 2000 倍 ]。

图 7 是图 6 组织中的三元共晶部分的放大的电子显微镜 2 次电子像照片 [ 倍率: 10000 倍 ]。

图 8 是图 5 斑点的边界部分的电子显微镜 2 次电子像照片 [ 倍率: 10000 倍 ]，上半部分是 Zn<sub>2</sub>Mg 系的相的基体部分，下半部分是斑点部分的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相的基体部分。

图 9 是从实施例 3 表 3 中的 3 号和 14 号电镀钢板上取 17 毫米 × 17 毫米的样品测定的 X 射线衍射图，图 9 上段的曲线是 3 号的，中段和下段是 14 号的采用包含 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相的斑点的一部分的试样。

图 10 是表示本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的有利制造条件的范围的图。

图 11 是表示采用添加了 Ti · B 的浴制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的有利条件的范围图。

图 12 是表示采用设置在大气中的擦拭喷嘴来调节熔融电镀层镀覆量的状态的熔融电镀设备关键部位的截面图。

图 13 是表示采用设置在密封箱内的擦拭喷嘴来调节熔融电镀层镀覆量的状态的熔融电镀设备的关键部位截面图。

图 14 是对熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的表面测定的凹凸状曲线的例子的曲线。

图 15 是表示熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的陡度和条纹图案的目测评价的关系的数据表和图。

图 16 表示熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的表面出现的条纹图案的评价基准的代表例，〔a〕～〔d〕依次条纹图案减少。

#### 本发明的优选方案

本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板是采用由 Al：4.0 ~ 10 重量%，Mg：1.0 ~ 4.0 重量%，余量是 Zn 和不可避免杂质组成的熔融电镀浴进行熔融电镀制备的，得到的电镀层也具有与上述电镀浴组成实质上相同的组成，其特征在于，使该电镀层组织成为在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕的金属组织，或者成为在该基体中混合有〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织，由此同时提高了耐腐蚀性、表面外观和利于制造。

在此，〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕是如图 2 的电子显微镜照片中的代表例所示的，是 Al 相、Zn 相和金属间化合物 Zn<sub>2</sub>Mg 相的三元共晶组织，形成该三元共晶组织的 Al 相实际上是从在 Al-Zn-Mg 的三元系平衡状态图中高温下的〔Al'' 相〕〔固溶 Zn 的 Al 固溶体，含有少量的 Mg〕得来的。在此高温下的 Al'' 相在常温下通常表现为分离成细微 Al 相和细微的 Zn 相。而且，该三元共晶组织中的 Zn 相固溶了少量 Al，根据情况固溶更少量的 Mg 制成 Zn 固溶体。该三元共晶组织中的 Zn<sub>2</sub>Mg 相是 Zn-

Mg 二元系平衡状态图的在 Zn: 约 84 重量%附近存在的金属间化合物相。这三个相组成的三元共晶组织在本发明中用 [Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织] 表示。

[初晶 Al 相] 是如图 1 的电子显微镜照片中的代表例所示的, 上述三元共晶组织的基体中具有明确边界的呈岛状的相, 它是由 Al-Zn-Mg 的三元系平衡状态图中的高温下的 [Al" 相] [固溶 Zn 的 Al 固溶体, 含有少量的 Mg] 得来的。高温下的 Al" 相根据电镀浴组成和冷却条件, 固溶 Zn 的量和 Mg 的量是不同的。这样, 高温下的 Al" 相在常温下通常分离成细微的 Al 相和细微的 Zn 相。实际上, 对该部分进行进一步宏观观察, 可以看到析出微细的 Zn 的组织, 在上述的三元共晶组织的基体中具有明确边界的岛状的形状可以看作是保留的高温下的 Al" 相的形态。由在此高温下的 Al" 相 [被称为 Al 初晶] 得来的并且形状上保留 Al" 相的形态的相在本说明书中称为 [初晶 Al 相]。该 [初晶 Al 相] 通过显微镜观察与上述三元共晶组织的 Al 相具有明显区别。

[Zn 单相] 是如图 3 的电子显微镜照片中的代表例所示的, 在上述三元共晶组织的基体中可以看见具有明显边界的岛状的相 [比上述的初晶 Al 相看着更白], 实际上有时固溶少量的 Al, 或更少量 Mg。该 [Zn 单相] 与上述三元共晶组织的 Zn 相用显微镜观察有明显区别。

在本说明书中, [Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织] 的基体中混合有 [初晶 Al 相], 或者 [初晶 Al 相] 和 [Zn 单相] 的金属组织被称为 [Zn<sub>2</sub>Mg 系的相]。而在本说明书中被称为 [Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相] 表示 [Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织] 的基体本身的金属组织, 或者在该基体中混合 [初晶 Al 相] 或者 [初晶 Al 相] 和 [Zn 单相] 的金属组织。如果后者的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相出现可目测到大小的斑点状, 表面外观显著恶化, 耐腐蚀性降低。本发明的电镀层的特征是实际上不存在可目测到大小的斑点状的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相。

这样, 本发明的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的特征在于具有特定的金属组织, 首先从该电镀钢板的基本电镀组成来说明。

电镀层中的 Al 具有提高该电镀钢板的耐腐蚀性的作用, 同时电镀浴中的 Al 具有抑制电镀浴表面上产生 Mg 氧化物类浮渣的作用。在 Al 的含量

不足 4.0 重量%情况下, 提高该钢板的耐腐蚀性的效果不足, 而且抑制 Mg 氧化物类浮渣产生的效果低。另一方面, 如果 Al 的含量超过了 10 重量%; 电镀层和母材钢板的界面上明显有 Fe-Al 合金层产生, 密合性变差, 最好 Al 的含量为 4.0~9.0 重量%, 更好的是 Al 的含量为 5.0 ~ 8.5 重量%, 进一步说最好 Al 的含量为 5.0 ~ 7.0 重量%。

电镀层中的 Mg 具有在电镀层表面上形成均匀的腐蚀生成物, 显著提高该电镀钢板的耐腐蚀性的作用。Mg 的含量不足 1.0 % 时, 均匀生成腐蚀生成物的作用不大, 另一方面, 即使 Mg 的含量超过了 4.0 重量%, 由 Mg 引起的耐腐蚀性提高的效果达到饱和, 相反, 电镀浴中的 Mg 的氧化物类浮渣容易产生, 因此, Mg 的含量应为 1.0 ~ 4.0 重量%。Mg 的含量最好是 1.5 ~ 4.0 重量%, 更好的 Mg 含量为 2.0 ~ 3.5 重量%, 进一步说最好的 Mg 的含量为 2.5 ~ 3.5 重量%。

在 Zn 中含有这样的 Al 量和 Mg 量的 Zn-Al-Mg 的三元组成中, 如果  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相结晶, 上述的表面外观会恶化, 同时耐腐蚀性变差。另一方面, 电镀层的组织是在 [Al/Zn/ $\text{Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织] 的基体中混合有 [初晶 Al 相] 或者 [初晶 Al 相] 和 [Zn 单相] 形成的金属组织, 表面外观极其优良, 并且耐腐蚀性也良好。

在此, 在 [Al/Zn/ $\text{Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织] 的基体中混合有 [初晶 Al 相] 的组织在细致地观察电镀层横截面时是在 [Al/Zn/ $\text{Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织] 的基体中混合最初结晶析出的 [初晶 Al 相] 形成的金属组织。

图 1 是表示代表性的金属组织的电镀层横截面的电子显微镜 2 次电子像 [倍率: 2000 倍], 下方的钢板母材 [呈现稍黑的部分] 的表面上熔融电镀生成的电镀层的组成是 6Al-3Mg-Zn [Al 约为 6 重量%, Mg 约为 3 重量%, 余量为 Zn]。描述图 1 照片的组织, 说明组织中的相的图在右侧表示, 如同一个图所示, 是在 [Al/Zn/ $\text{Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织] 的基体中混合有独立岛状的 [初晶 Al 相] 的状态。

图 2 是图 1 中的 [Al/Zn/ $\text{Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织] 的基体部分的放大电子显微镜 2 次电子像 [倍率: 10000 倍], 如其右侧记载的解释图所示, 该基体有由 Zn [白色部分] 和 Al [呈黑色颗粒状的部分] 和  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  [剩余的呈棒状的部分] 形成的三元共晶组织。

〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的组织在仔细观察电镀层横截面时，是〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织。即，除少量的〔Zn 单相〕结晶之外，与前者的金属组织没有变化，即使该〔Zn 单相〕少量结晶，耐腐蚀性和外观与前者的组织实质上同样优良。

图 3 是表示代表性的金属组织的电镀层横截面的电子显微镜 2 次电子像〔倍率：2000 倍〕，电镀层的组成是 6Al-3Mg-Zn〔Al 约为 6 重量%，Mg 约为 3 重量%，余量为 Zn〕。由图 3 可见，在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合有独立的岛状〔初晶 Al 相〕的情况与附图 1 的相同，但是，存在岛状的独立〔Zn 单相〕〔比初晶 Al 相呈稍浅灰色的部分〕。

图 4 是使与图 3 具有相同的电镀组成的在熔融电镀之后以比图 3 更快的冷却速度制备的金属组织的电镀层横截面的电子显微镜 2 次电子像〔倍率：2000 倍〕。在图 4 的组织中，〔初晶 Al 相〕比图 3 的稍小，其近旁存在〔Zn 单相〕，但是，从〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合方面来说是没有变化的。

该组织占整体电镀层的比例，前者，即在最初结晶的〔初晶 Al 相〕分布在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中形成的金属组织中，

〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕+〔初晶 Al 相〕的总量在 80 体积%以上，最好是在 90 体积%以上，更好为 95 体积%以上。余量可混合少量的 Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的二元共晶或者 Zn<sub>2</sub>Mg。

后者，即在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中有〔初晶 Al 相〕点状分布并且〔Zn 单相〕结晶形成的金属组织中，〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕+〔初晶 Al 相〕的总量为 80 体积%以上，〔Zn 单相〕在 15 体积%以下。余量中可混合存在少量的 Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的二元共晶或者 Zn<sub>2</sub>Mg。

对于前者和后者的两个组织，希望实际上不存在 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相。这种 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相在本发明的电镀组成的范围内，容易以在〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织〕的基体中〔Al 初晶〕或者〔Al 初晶〕和〔Zn 单相〕混合形成的金属组织的相呈现“斑点状”。

图 5 是拍摄 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相呈现斑点状的电镀钢板〔后面记载的实施例

3 表 3 中的 13 号样品] 的表面外观的照片。如图 5 所示, 半径为 2 ~ 7 毫米的斑点 [变为蓝色的] 在母相中呈点状出现。这些斑点的大小随着浴温 and 熔融电镀层的冷却速度而不同。

图 6 是以通过图 5 中出现的斑点部分的方式截断样品, 显示其横截面的电子显微镜 2 次电子像 [倍率: 2000 被]。由图 6 可见, 该斑点部分的组织是在 [Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织] 的基体中混合 [Al 初晶] 形成的。试样不同, 该基体中有时也混合 [Al 初晶] 和 [Zn 单相]。

图 7 是提高放大图 6 的基体部分 [不含有 Al 初晶的部分] 的倍率的电子显微镜 2 次电子像 [倍率: 10000 倍], 明确出现在白色条纹中延伸的 Zn 之间存在有 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 和 Al [呈稍黑颗粒状的部分] 的三元共晶组织, 即 [Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织]。

图 8 是针对如图 5 出现的斑点部分拍摄的母相和斑点相的边界部分的电子显微镜 2 次电子像 [倍率: 10000 倍], 图 8 照片中的上半部分是母相部分, 下半部分是斑点相。上半部分的母相部分是与图 2 相同的 [Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织], 下半部分是与图 7 相同的 [Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织]。

由图 5 ~ 图 8 可知, 斑点状的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相实际上具有在 [Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织] 的基体中混合有 [Al 初晶] 或者 [Al 初晶] 和 [Zn 单相] 形成的金属组织, 这样, 该 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相在 Zn<sub>2</sub>Mg 系的相的基体中, 即在 [Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织] 的基体中混合 [初晶 Al 相] 或者 [初晶 Al 相] 和 [Zn 单相] 形成的金属组织的基体中, 可目测大小的斑点以点状出现。

图 9 表示作为特定如前所述的金属组织根据的 X 射线衍射的代表例。图中的 ○标记的最高点是 Zn<sub>2</sub>Mg 金属间化合物, ×标记的最高点是 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 金属间化合物。所有 X 射线衍射都采用 17 毫米 × 17 毫米的正方形电镀层样品, 在该正方形样品的表面上在采用 Cu-Kα 管球、管电压为 150Kv、管电流为 40mA 的条件下照射 X 射线。

图 9 的上段曲线是后面记载的实施例 3 表 3 中的 3 号样品, 中段和下段曲线是同一个表 3 中的 14 号样品, 中段和下段的曲线是采用将 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相的斑点一部分包含在样品面积中的样品。所用样品面积内的斑点面

积的比例通过目测观察中段约为 15%，下段约为 70%。由这些 X 射线衍射可以看出，如图 2 所示的三元共晶组织是  $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}]$  的三元共晶组织，如图 7 所示的三元共晶组织是  $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2]$ 。

从这些金属组织上的观点来看，在后面记载的实施例的表 3 和表 5~6 以及后面记载的图 10 中，实质上不存在  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的本发明的电镀层表示为  $[\text{Zn}_2\text{Mg}]$ ，在  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  系的相的基体中出现的可目测大小的斑点状的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相用  $[\text{Zn}_2\text{Mg} + \text{Zn}_{11}\text{Mg}_2]$  表示。如果出现这样的斑点状的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相，耐腐蚀性变差，同时表面外观大大降低。因此，本发明的电镀层是实质上不存在可目测大小的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的金属组织，也就是说希望实质上由  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  系的相组成。

更具体地说，具有本发明上述范围组成的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板的电镀层，存在 50~不足 100 体积%的范围内的  $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}]$  的三元共晶组织，在该共晶组织的基体中岛状的〔初晶 Al 相〕以超过 0~50 体积%的范围存在，根据情况而定，由于存在 0~15 体积%的岛状的〔Zn 单相〕，在用肉眼观察电镀层的表面时，以斑点状出现的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相〔具有  $\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  的三元共晶组织的基体的相〕不以可目测的大小存在。即，该电镀层的金属组织实质上由  $[\text{Al}/\text{Zn}/\text{Zn}_2\text{Mg}]$  的三元共晶组织的基体：50~不足 100 体积%，〔初晶 Al 相〕：超过 0~50 体积%，和〔Zn 单相〕：0~15 体积%组成。

在此，“实质上组成”是指其它相，代表性的是斑点状的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相是以不影响外观的量存在的，即使  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相以通过目测无法判定的少量存在，只要在这样少的量的范围内，由于不会特别影响耐腐蚀性和表面外观而是可以允许的。也就是说，在  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相以肉眼可观察到斑点状的量存在的情况下，由于对外观和耐腐蚀性产生不利的影响，在本发明的范围之外。而且， $\text{Zn}_2\text{Mg}$  系的二元共晶和  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的二元共晶等以用肉眼观察也无法判定的微量存在也是允许的。

在制备本发明的金属组织的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板时，上述组成的熔融电镀浴的浴温和电镀之后的冷却速度可以控制在代表性地如图 5 所示的斜线区域的范围内。

即，如图 10 所示，如在后面记载的实施例所示，如果浴温低于 470℃



并且冷却速度小于 10 °C/秒，上述的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相出现斑点状，无法达到本发明的目的。出现了这样的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相本身，可根据在 Zn-Al-Mg 三元平衡状态图上的三元共晶点近旁的平衡相理解到一定的程度。

但是，如果浴温超过了 450 °C，进而最好在 470 °C 以上，冷却速度的影响减小，不出现上述的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相，可以得到本发明所说的金属组织。同样，即使浴温在 450 °C 以下，进而最好在 470 °C 以下，冷却速度在 10 °C/秒以上，进而最好在 12 °C/秒以上的情况下，可以得到本发明所说的金属组织。它是从 Zn-Al-Mg 的三元平衡状态不能预料的组织状态，是平衡理论无法说明的现象。

利用该现象，在连续熔融电镀设备中，采用由 Al: 4.0 ~ 10 重量%，Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%，余量是 Zn 和不可避免的杂质组成的熔融电镀浴，将该电镀浴的浴温控制在熔点以上 450 °C 以下，最好是不到 470 °C，并且电镀之后的冷却速度控制在 10 °C/秒以上，最好在 12 °C/秒以上，在钢板表面上进行熔融电镀，或者，电镀浴的浴温控制在 470 °C 以上并且电镀后的冷却速度任意〔实际操作时下限值为 0.5 °C/秒以上〕在钢板表面上进行熔融电镀，可以工业制造具有上述本发明的金属组织的电镀层的具有良好的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板。

如果使浴组成与三元共晶组成〔在三元平衡状态图上，Al = 4 重量%，Mg = 3 重量%，Zn = 93 重量%〕完全一致，由于熔点最低的缘故而是有利的，实际上最终的凝固部分转变成有凹凸状态的表面状态，使外观表面恶化，因此应该避免完全使用三元共晶组成。而且对于 Al 的组成，如果是亚共晶侧的组成，由于  $Zn_{11}Mg_2$  更容易结晶，因此在上述组成的范围内，可以是过共晶侧的组成。

对于浴温来说，如果不太高会降低电镀的密合性，因此，如后面的实施例所示，对于本发明的浴组成，浴温的上限为 550 °C，可以在其之下的浴温下进行熔融电镀。

如上所述，在本发明所规定的浴组成范围中，浴温和电镀之后的冷却速度对作为三元共晶的  $Zn_{11}Mg_2$  和  $Zn_2Mg$  的生成·消失的状况有很大影响，其原因现在还不明确，可以认为是下面所说的。

通过提高浴温， $Zn_{11}Mg_2$  的结晶比例会减少，并在 470 °C 以上消减，可



见浴温与  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  相的核的生成有直接关系，但是其原因还不能断定，推测是电镀浴和钢板的反应层〔合金层〕的物理性质有所影响。这是由于该合金层是在电镀层的主要开始凝固的位置。

而且，通过加快电镀之后的冷却速度，斑点状的  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相，即在〔 $\text{Al/Zn/Zn}_{11}\text{Mg}_2$  的三元共晶组织〕的基体中混合存在有〔 $\text{Al}$  初晶〕或者〔 $\text{Al}$  初晶〕和〔 $\text{Zn}$  单相〕的斑点状的相的大小慢慢变小以致于通过目测观察变得困难。这样，快到  $10^\circ\text{C}/\text{秒}$  以上的冷却速度时，其大小缩小到目测不能够辨别的程度。即，通过加快冷却速度，能够防止该  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的生长。

本发明的发明者们新近发现这种  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的生成和成长如果使用在上述基本组成中添加适量的  $\text{Ti}$  和  $\text{B}$  生成的电镀浴，能够进一步得到抑制。根据该发现，与不添加  $\text{Ti} \cdot \text{B}$  的情况相比，即使进一步扩大浴温和冷却速度的控制范围，也能够形成具有  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  系的相，即在〔 $\text{Al/Zn/Zn}_2\text{Mg}$  的三元共晶组织〕的基体中混合〔初晶  $\text{Al}$  相〕或者〔初晶  $\text{Al}$  相〕和〔 $\text{Zn}$  单相〕形成的金属组织的电镀层，因此，更有利于稳定制造具有优良的耐腐蚀性和外观表面的熔融电镀钢板。在此，在添加  $\text{Ti} \cdot \text{B}$  时，可以适量混合  $\text{Ti}$  和  $\text{B}$  的化合物，例如  $\text{TiB}_2$ ，因此，能够使用  $\text{Ti}$ 、 $\text{B}$  和/或  $\text{TiB}_2$  作为添加剂，而在这种添加  $\text{Ti} \cdot \text{B}$  的浴中可以存在  $\text{TiB}_2$ 。

在熔融  $\text{Zn}$  电镀层中添加适量  $\text{Ti}$  和  $\text{B}$  生成的电镀层的合金组成本身在例如特开昭 59-166666 号公报〔通过添加  $\text{Ti} \cdot \text{B}$  使  $\text{Zn-Al}$  合金的结晶颗粒微细化〕，特开昭 62-23976 号公报〔镜花的微细化〕，特开平 2-138451 号公报〔防止喷涂之后因冲击造成的覆膜剥离〕、特开平 2-274851 号公报〔提高延展率和冲击值〕等中均有记载，但是都没有涉及作为本发明对象组成的  $\text{Zn-Al-Mg}$  系的熔融电镀。即  $\text{Ti} \cdot \text{B}$  对  $\text{Zn}_2\text{Mg}$  系的相的生成和对  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的抑制等对组织状态的作用效果至今仍是未知的。在特开平 2-274851 号公报中，有可以含有达 0.2 重量%的  $\text{Mg}$  记载，但是并没有如作为本发明的对象的  $\text{Mg}$  的含量达 1.0 重量%以上的意图。本发明的发明者们新近发现在具有上述本发明的基本组成的  $\text{Zn-Al-Mg}$  系的熔融电镀中，即使是为了生成  $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的浴温·冷却速度，如果在该基本组成中添加适量的  $\text{Ti} \cdot \text{B}$ ， $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$  系的相的大小变得非常小， $\text{Ti}$  和  $\text{B}$  使  $\text{Zn}_2\text{Mg}$

系的相能够稳定成长。

即，由于熔融电镀层中的 Ti 和 B 具有抑制  $Zn_{11}Mg_2$  系的相的生成·成长的作用，但是 Ti 的含量不足 0.002 重量%的话，这种作用不足。另一方面，如果 Ti 的含量超过了 0.1 重量%，会出现电镀层中的 Ti-Al 系的结晶物，由此，在电镀层上产生凹凸〔用现场用语来说被称为小疙瘩〔ブツ〕〕，由于损坏了外观而不理想。因此，Ti 的含量可以为 0.002 ~ 0.1 重量%。而对于 B 的含量，在不足 0.001 重量%的情况下，对抑制  $Zn_{11}Mg_2$  相的生成·成长的作用效果不足。另一方面，如果 B 的含量超过 0.045 重量%，则电镀层中的 Ti-B 或者 Al-B 系的结晶物会变粗大，由此导致电镀层上产生凹凸〔与小疙瘩相同〕，由于损坏外观而是不适宜的。因此，B 的含量应为 0.001 ~ 0.045 重量%。

在熔融 Zn-Al-Mg 系电镀浴中添加 Ti 和 B 的情况下，与不添加的情况下相比，电镀层中  $Zn_{11}Mg_2$  系的相的生成和成长变得更难，因此，由  $Zn_2Mg$  系的相组成的本发明的金属组织的制备条件比不添加 Ti 和 B 时更宽，熔融电镀浴的浴温和电镀之后的冷却速度可以被控制在图 11 所示的斜线区域的范围内。图 11 的关系也比前面的图 10 的关系范围更宽。可见这是通过添加 Ti·B 带来的效果。

即，在添加 Ti·B 的情况下，由图 11 可见，以及如后面记载的实施例所示，如果浴温低于 410℃，冷却速度小于 7℃/秒，则上述  $Zn_{11}Mg_2$  系的相呈斑点状出现。更具体地说，浴温高于 410℃时，冷却速度的影响减小，即使冷却速度象 0.5℃/秒那样慢，也不出现  $Zn_{11}Mg_2$  系的相，得到本发明所说的金属组织。同样，即使浴温不足 410℃，在冷却速度高于 7℃/秒的情况下，可以得到本发明所说的金属组织。这也是由 Zn-Al-Mg 的三元平衡状态图不能预料的组织状态，是用平衡理论无法说明的现象。

利用这种现象，在连线退火型的熔融电镀设备中，使熔融电镀浴由 Al: 4.0 ~ 10.0 重量%，Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%，Ti: 0.002 ~ 0.1 重量%，B: 0.001~0.045 重量%，余量是 Zn 以及不可避免的杂质组成，将该电镀浴的浴温控制在熔点以上 410℃以下，且电镀之后的冷却速度控制在 7℃/秒以上，或者电镀浴的浴温为 410℃以上，且电镀之后的冷却速度为任意〔在实际的操作时，下限值为 0.5℃/秒以上〕，在钢板表面进行熔融电镀，

在工业上有利地制造具有上述本发明金属组织电镀层的耐腐蚀性和表面外观良好的熔融 Zn 基电镀钢板。

对于浴温来说，不论添加 Ti · B 与否，由于过高的浴温会降低电镀的密合性，因此在本发明的浴组成的情况下，浴温的上限为 550 °C，在其以下的浴温下可以进行熔融电镀。

而且以不含有 Ti · B 的浴所给出的图 1 ~ 8 的照片和图 9 的 X 射线衍射图中说明的事项为依据，对于含有 Ti · B 的浴来说，实质上可以进行同样的说明。即，在本发明含有少量的 Ti · B 的情况下，在 Ti、B、TiB<sub>2</sub> 等的电子显微镜 2 次电子像中，实质上不会出现可明确观察的相，即使通过 X 射线衍射，也不过出现极小的尖峰。因此，含有 Ti · B 的本发明的电镀钢板的金属组织可以采用上述图 1 ~ 9 说明的事项进行同样的说明，与不含有 Ti · B 的本发明的电镀钢板的金属组织实际上处于相同的范围。

下面，说明在该系的电镀层上容易产生的板宽方向的线状条纹图案和抑制其产生的方法。

对于上述含有 Mg 的熔融 Zn 基电镀钢板，即使从电镀层的金属组织方面来看具有良好的耐腐蚀性和表面外观，但是如果发生如上所述的由 Mg 的氧化产生线状条纹图案，会降低其制品的价值。本发明的发明者们以假想生产线的连续熔融电镀生产线来解决这些问题，反复多次试验，发现由 Mg 引起的特有条纹图案的产生与将带钢从浴中连续拉出直至带钢表面的电镀层凝固之间的一段时间内所形成的含 Mg 氧化膜的形态有关，如能适当控制这种含有 Mg 氧化膜的形态，则不论其它条件如何，均能够防止上述线状条纹图案的发生。

这些线状条纹图案是在板宽方向上延伸的比较宽的筋以间隔出现的图案，即使产生了，如果其程度轻微到通过目测都不能判断，作为工业制品是没有问题的。为此，作为该线状条纹图案程度定量化的指标，可采用根据下式〔1〕的〔陡度〔%〕〕。它是沿着所得到的电镀钢板的电镀方向，即带钢的通板方向〔带钢的长度方向〕测定电镀表面的凹凸形状，由其单位长度〔L〕的凹凸形状曲线通过〔1〕式求得的数值。如果陡度超过了 0.1%，就变成出现可目测判定的板宽方向的线状条纹图案的状态。

$$\text{陡度} [\%] = 100 \times N_m \times [M + V] / L \quad \text{〔1〕}$$

$L$  = 单位长度  $[100 \times 10^3 \text{ 微米以上, 例如 } 250 \times 10^3 \text{ 微米}]$ ,

$N_m$  = 单位长度中的峰的数目,

$M$  = 单位长度中的平均峰高 [微米],

$V$  = 单位长度中的平均峰谷深度 [微米]。

在从浴中连续将带钢拉出的状态下, 直至在带钢表面上附着的熔融电镀层凝固为止, 伴随着金属间化合物的生成, 可认为生成非平衡状态的凝固组织, 并且金属成分与气氛中的氧发生的氧化反应同时进行, 在  $Mg$  的含量超过 1.0 重量%以上的情况下, 处在熔融状态的电镀层表面上生成含有  $Mg$  的氧化膜, 在电镀层的表层部分和内部之间同时出现粘性差和质量差, 表层的表面张力发生变化, 在其变化的程度超过某界限值时, 只有表层部分均匀向下方垂落 [滑落] 的现象数次发生, 如果在这种状态下凝固, 推测会出现上述线状条纹图案。实际操作时, 对电镀层的最表面横截面采用 ESCA 进行元素分析, 在表面以下厚度为 100 埃的位置, 可确定存在由  $Mg$ 、 $Al$  和  $O$  [氧] 组成的氧化膜 [实际上不存在  $Zn$ ], 该膜中的  $Mg$  量和  $Al$  量根据制造条件发生微妙的变化。该氧化膜在本说明书中被称为含  $Mg$  的氧化膜。

在这个观点上来看, 最理想的是直至熔融电镀层凝固为止可完全避免生成含  $Mg$  的氧化膜。但是, 在实际操作的生产线上, 直至电镀层凝固为止, 防止氧的亲合力极强的  $Mg$  的氧化是很难的, 实现它需要额外的设备和费用。

因此, 本发明的发明者们为了寻找即使允许生成含  $Mg$  的氧化膜也能使陡度在 0.1 % 以下的条件而进行各种试验。其结果发现, 擦拭气体中的氧浓度为 3 体积%以下, 或者设置使从浴中拉出的熔融电镀带钢隔绝大气的密封箱, 在后者的情况下, 使密封箱内的氧浓度在 8 体积%以下, 对于控制陡度为 0.1 % 以下是有利的。

图 12 是图解表示在本发明的熔融  $Zn-Al-Mg$  系的熔融电镀浴 1 中, 使带钢 2 通过喷嘴 3 连续浸渍, 通过浴中滚筒 4 转换方向, 从浴 1 垂直向上连续拉出的状态。对于从浴 1 连续拉出的板的表面, 为研究电镀量 [镀覆量], 从擦拭喷嘴 5 吹出擦拭气体。该擦拭喷嘴 5 在沿着板宽方向 [附图的表里方向] 设置的管子上设置有吹出口, 通过从该吹出口向连续拉出的

板的板宽上充分地均匀吹出气体，附着在板面上的熔融电镀层被控制在一定的厚度。

下面的实施例中有详细记载，在研究该擦拭气体的氧浓度和陡度之间的关系时，可以通过氧浓度在3体积%以下而使实际的陡度在0.1%以下。即，即使允许擦拭气体中的氧浓度为3体积%，含Mg的熔融Zn基电镀钢板的上述线状条纹图案等外观上的问题也可被改善到没有的程度。吹出擦拭气体时，在该吹出位置上电镀层内部的新生面和气体接触，该气体沿着板面在上方和下方以膜流形式流动，如果擦拭气体中的氧浓度超过了3体积%，在直至电镀层凝固为止的期间，容易产生表面部分的垂落〔滑落〕现象，并且陡度超过了0.1%。

图13是图解表示为将从浴1拉出的板与周围气氛隔绝而设置密封箱6，其他与图12同样的状态。密封箱6是将其侧缘部分6a的端部边缘浸渍在浴1内，在其上板的中央部分设置通过板2的缝状开口7，其中设置擦拭喷嘴5。实质上从擦拭喷嘴5吹出的全部气体，从上述开口7排出箱外。设置这种密封箱6时，箱6内的氧浓度即使允许达8体积%，陡度也可以在0.1%以下。为使密封箱6内的氧浓度保持8体积%以下，从箱内的擦拭喷嘴5吹出的气体中的氧浓度可以在8体积%以下。因此，在如图13所示的设置密封箱6的情况下，从擦拭喷嘴5吹出的擦拭气体的氧浓度可以允许比图12的情况更高。

借助于调节擦拭气体或者密封箱内气体的氧浓度的方法，可以使熔融电镀表层的含Mg氧化膜的状态成为不出现线状条纹图案的状态，这些手段和其它手段，即在该浴中添加适量的Be的手段，同样能够抑制线状条纹图案的发生。

即，对于本发明的基本电镀浴组成来说，如果添加适量的Be，可以抑制线状条纹图案的产生。其理由是在从电镀浴出来的凝固之前的熔融电镀层的极表层上，Be比Mg优先被氧化，其结果被认为是由于抑制了Mg的氧化，阻止了具有发生线状条纹图案之类性质的含Mg氧化物膜的生成。

通过添加Be产生的该图案的抑制效果是从浴中的Be含量为0.001重量%左右开始出现，Be越多其效果越增大，直至约0.05重量%其效果达到饱和。如果Be超过了0.05重量%，电镀层的耐腐蚀性开始受到不利影响。

因此，可以向浴中添加 0.001 ~ 0.05 重量%的 Be。该线状条纹图案随着电镀镀覆量的增多而有变显著的倾向，因此，在通过添加 Be 达到抑制目的的情况下，根据镀覆量最好将 Be 的添加量研究到上述范围内。

通过添加 Be 来抑制条纹图案可以单独进行上述擦拭气体或者密封箱内的气氛的氧浓度调节，还可以与该氧浓度的调节法同时进行。另外，添加 Be 的抑制条纹图案的效果是，对于抑制  $Zn_{11}Mg_2$  系的相的生成的添加 Ti · B 的浴，或者不添加 Ti · B 的浴来说，都不对  $Zn_2Mg$  系的金属组织的生成产生影响。

因此，本发明提供了具有良好的耐腐蚀性和表面外观、没有条纹图案的熔融 Zn-Al-Mg 系电镀钢板，作为采用添加 Be 的浴得到的熔融电镀钢板，是在钢板表面上形成由 Al: 4.0 ~ 10.0 重量%，Mg: 1.0 ~ 4.0 重量%，Be: 0.001~0.05 重量%，根据需要 Ti: 0.002 ~ 0.1 重量%和 B: 0.001 ~ 0.045 重量%，余量是 Zn 和不可避免的杂质组成的电镀层的熔融 Zn 基电镀钢板，该电镀层具有在〔Al/Zn/ $Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕的基体中混合有〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕的金属组织。

## 实施例

### [实施例 1]

电镀组成〔特别是 Mg 的量〕与耐腐蚀性和生产性的关系。

### [处理条件]

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 中碳钢的热轧带钢〔厚度: 3.2 毫米〕

生产线内的还原炉的最高板温: 600 ℃。

还原炉内气体的露点: -40 ℃

电镀浴的组成: Al = 4.0 ~ 9.2 重量%，Mg = 0 ~ 5.2 重量%，余量 = Zn

电镀浴温: 455 ℃

带钢在电镀浴中浸渍的时间: 3 秒

电镀之后的冷却速度〔从浴温到电镀层凝固温度的平均值，以下的实施例相同〕: 采用空气冷却方式为 3 ℃/秒或者 12 ℃/秒。

在上面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀带钢，观察这时浴表面的氧化物〔浮渣〕的发生量，同时对所得到的熔融电镀钢板进行耐腐蚀性试验。耐腐蚀性是在进行 800 小时 SST〔根据 JIS-Z-2371 的盐水喷雾试验〕之后来评价腐蚀的减量〔g/m<sup>2</sup>〕。而且浮渣的发生量以比目测多的为 ×，稍多的为 △，少的为 ⊙ 进行评价。结果列于表 1。

表 1

	Al	Mg	冷却速度 °C/s	SST 腐蚀减少量 g/m <sup>2</sup>	侵蚀形态	浴表面 氧化物
1	6.0	0	1 2	9 0	均一腐蚀 " " " " " " " " " Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub> 结晶 部分优先腐蚀	◎
2	6.0	0.1	1 2	7 8		◎
3	6.0	0.5	1 2	4 0		◎
4	6.0	1.0	1 2	2 2		◎
5	6.0	2.0	1 2	1 9		◎
6	6.0	3.0	1 2	1 6		◎
7	6.0	4.0	1 2	1 4		◎
8	6.0	5.0	1 2	1 4		◎
9	6.0	3.0	3	4 2		× ◎
10	4.0	0.1	1 2	8 2	均一腐蚀 " " " " "	◎
11	4.0	1.2	1 2	2 5		◎
12	4.0	2.0	1 2	2 2		◎
13	4.0	3.8	1 2	1 6		◎
14	4.0	5.2	1 2	1 6		◎
15	4.0	2.0	3	4 8		× ◎
16	9.2	0.5	1 2	3 7	均一腐蚀 " " " Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub> 结晶 部分优先腐蚀	◎
17	9.2	3.1	1 2	1 4		◎
18	9.2	5.0	1 2	1 4		△
19	9.2	1.5	3	4 0		◎



从表 1 的结果可见如果 Mg 的量在 1 重量%以上, 可急剧提高耐腐蚀性, 但是, 添加超过 4 重量%, 耐腐蚀性达到饱和。而且, 超过 4 重量%的 Mg 量即使含有 Al, 浴表面的氧化物〔浮渣〕也会增加。冷却速度为 3 °C/秒时 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相结晶, 这部分优先腐蚀。

#### [实施例 2]

电镀组成〔特别是 Al 的量〕与耐腐蚀性和密合性的关系。

#### [处理条件]

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 中碳钢的热轧带钢〔厚度: 1.6 毫米〕

还原炉的最高板温: 600 °C,

还原炉内气体的露点: -40 °C

电镀浴的组成: Al = 0.15 ~ 13.0 重量%, Mg = 3.0 重量%, 余量 = Zn

电镀浴温: 460 °C

浸渍时间: 3 秒

电镀之后的冷却速度: 采用空气冷却方式为 12 °C/秒。

在上面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀带钢, 对所得到的熔融电镀钢板进行耐腐蚀性和密合性试验。耐腐蚀性是采用与实施例 1 相同的采用 SST 用 800 小时之后的腐蚀减少量〔g/m<sup>2</sup>〕来评价, 密合性是通过密合弯曲试样片, 利用弯曲部分的粘合带的剥离试验来评价, 无剥离的为◎, 剥离量不足 5 重量%的为△, 剥离量为 5 % 以上的为×。结果列于表 2。

表 2

	Al	Mg	冷却速度 °C / s	SST 腐蚀减少量 g/m <sup>2</sup>	腐蚀形态	密合性
1	0.15	3.0	1 2	3 5	均一腐蚀	◎
2	2.0	3.0	1 2	2 9	"	◎
3	4.0	3.0	1 2	1 8	"	◎
4	5.5	3.0	1 2	1 7	"	◎
5	7.0	3.0	1 2	1 6	"	◎
6	9.0	3.0	1 2	1 4	"	◎
7	10.5	3.0	1 2	1 4	"	△
8	13.0	3.0	1 2	1 4	"	×

从表 2 的结果可见, Al 量在 4.0 % 以上时耐腐蚀性优良, 超过 10 % 则密合性不良。这是由于合金层〔Fe-Al 合金层〕的异常发达所致。

### [实施例 3]

浴温 and 冷却速度与组织的关系, 组织和表面外观的关系。

### [处理条件]

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 弱脱酸钢的热轧带钢〔线上酸洗, 厚度: 2.3 毫米〕

还原炉的最高板温: 580 °C。

还原炉内气体的露点: -30 °C。

电镀浴的组成: Al = 4.8 ~ 9.6 重量%, Mg = 1.1 ~ 3.9 重量%, 余量 = Zn

电镀浴温: 390 - 535 °C

浸渍时间: 8 秒之内

电镀之后的冷却速度: 空气冷却方式为 3 ~ 11 °C/秒。

在以上条件下, 首先对 Zn-6.2 % Al-3.0 % Mg 的浴组成, 改变电镀浴温 and 电镀之后的冷却速度, 制造熔融电镀钢板, 研究所得到的电镀钢板的电镀层的组织和表面外观, 结果列于表 3。

表 3 的电镀层组织所表示的, 用〔Zn<sub>2</sub>Mg〕表示的是具有在本发明规

定的金属组织，即在〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的基体中混合〔初晶 Al 相〕或者〔初晶 Al 相〕和〔Zn 单相〕生成的金属组织，实际上，〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg 的三元共晶组织〕的总量在 80 体积%以上，〔Zn 单相〕为 15 体积%以下。

在表 3 中，〔Zn<sub>2</sub>Mg + Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>〕表示的是在上述 Zn<sub>2</sub>Mg 系的组织中，如图 5 所示的斑点状的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相以可目测的大小出现。该斑点状的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相如图 6 所示，在〔Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 的三元共晶组织〕的基体中混合〔Al 初晶〕或者〔Al 初晶〕和〔Zn 单相〕的斑点状的相。由于该斑点状的 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相比其周围的更光亮而呈醒目的图案，并且该部分在室内放置 24 小时，比其它部分优先被氧化，变色成浅茶色，因此更加醒目。因此，表 3 的外观评价是在电镀之后和电镀后 24 小时之后来目测观察表面，评价有无该 Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> 系的相结晶的斑点，该斑点可通过目测观察的为不均一，通过目测观察不到的为均一。

表 3

No	浴组成 wt%		电镀浴温 ℃	冷却速度 ℃/s	电镀层组织 三元共晶中的金属间化合物	外观
	Al	Mg				
1	6.2	3.0	390	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
2	"	"	410	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
3	"	"	430	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
4	"	"	450	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
5	"	"	470	3	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
6	"	"	470	5	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
7	"	"	470	9	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
8	"	"	470	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
9	"	"	535	3	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
10	"	"	535	5	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
11	"	"	535	9	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
12	"	"	535	11	Zn <sub>2</sub> Mg	均一
13	6.2	3.0	390	3	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一
14	"	"	390	6	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一
15	"	"	390	9	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一
16	"	"	460	3	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一
17	"	"	460	6	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一
18	"	"	460	9	Zn <sub>2</sub> Mg+Zn <sub>11</sub> Mg <sub>2</sub>	不均一

由表 3 的结果可见，在浴温低于 470℃ 的情况下，如果冷却速度低〔不到 10℃/秒〕，出现  $Zn_{11}Mg_2$  系的相，外观不均一。另一方面，即使浴温低于 470℃，如果冷却速度高〔10℃/秒以上〕，实际上变成〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/ $Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕，呈现均一外观。而浴温在 470℃ 以上，即使冷却速度低，同样实际上变成〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/ $Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕，呈现均一的外观。

进而，除了浴组成为 Zn-4.3% Al-1.2% Mg，Zn-4.3% Al-2.6% Mg 或者 Zn-4.3% Al-3.8% Mg 之外，与表 3 同样改变浴温和冷却速度，制造熔融电镀钢板，在同样研究所得到的电镀钢板的电镀层的组成和表面外观时，得到与表 3 完全相同的结果。而浴组成为 Zn-6.2% Al-1.5% Mg 或者 Zn-6.2% Al-3.8% Mg 之外，与表 3 同样改变浴温和冷却速度制造熔融电镀带钢，在与前面的实施例相同研究所得到的电镀钢板的电镀层的组成和表面外观时，得到与表 3 完全相同的结果。而浴组成在 Zn-9.6% Al-1.1% Mg、Zn-9.6% Al-3.0% Mg 或者 Zn-9.6% Al-3.9% Mg 之外，与表 3 同样改变浴温和冷却速度制造熔融电镀带钢，在与前面的实施例相同检查所得到的电镀钢板的电镀层的组成和表面外观时，得到与表 3 完全相同的结果。将这些结果汇集在图 10，如果采用如图 10 所示的斜线区域的浴温和冷却速度，本发明的基本浴组成实际上是由〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/ $Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕组成的，或者是其中有少量的〔Zn 单相〕的金属组织的电镀层。其结果是可以得到具有优良的耐腐蚀性和表面外观的电镀层。

#### [实施例 4]

浴温和冷却速度与电镀密合性的关系。

#### [处理条件]

处理设备：NOF 型连续熔融电镀生产线

处理钢板：弱脱酸钢的冷轧带钢〔厚度：0.8 毫米〕

还原炉的最高板温：780℃。

还原炉内气体的露点：-25℃

电镀浴的组成：Al = 4.5 ~ 9.5 重量%，Mg = 1.5 ~ 3.9 重量%，余量 = Zn

电镀浴温：400 ~ 590℃

浸渍时间：3秒

电镀之后的冷却速度：空气冷却方式为3℃/秒或者12℃/秒。

在上述条件下制造熔融电镀带钢，测定所得到的电镀钢板的电镀密合性，其结果列于表4。电镀密合性的评价与实施例2的相同。

表 4

	Al	Mg	浴温℃	冷却速度℃/s	密合性
1	6.0	2.5	400	1 2	◎
2	"	"	450	1 2	◎
3	"	"	540	3	◎
4	"	"	"	1 2	◎
5	"	"	560	3	×
6	"	"	"	1 2	△
7	"	"	590	3	×
8	"	"	"	1 2	×
9	4.5	1.5	430	1 2	◎
10	"	"	450	1 2	◎
11	"	"	540	3	◎
12	"	"	"	1 2	◎
13	"	"	560	3	×
14	"	"	"	1 2	△
15	"	"	590	3	×
16	"	"	"	1 2	×
17	4.5	3.9	430	1 2	◎
18	"	"	450	1 2	◎
19	"	"	540	3	◎
20	"	"	"	1 2	◎
21	"	"	560	3	×
22	"	"	"	1 2	△
23	"	"	590	3	×
24	"	"	"	1 2	×
25	9.5	3.8	450	1 2	◎
26	"	"	540	3	◎
27	"	"	"	1 2	◎
28	"	"	560	3	×
29	"	"	"	1 2	×
30	"	"	590	3	×
31	"	"	"	1 2	×

由表 4 的结果可见, 如果浴温超过 550 °C, 不管冷却速度如何, 在本发明的浴组成的范围内, 电镀密合性变差。

**[实施例 5]**

电镀组成〔特别是 Ti · B 的量〕与耐腐蚀性和密合性的关系。

**[处理条件]**

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 弱脱酸钢的热轧带钢〔线上酸洗〕, 板厚度: 2.3 毫米

还原炉的最高板温: 580 °C。

还原炉内气体的露点: -30 °C

电镀浴的组成:

Al = 6.2 重量%,

Mg = 3.0 重量%,

Ti = 0 ~ 0.135 重量%

B = 0 ~ 0.081 重量%,

余量 = Zn

电镀浴温: 450 °C

浸渍时间: 4 秒以内

电镀之后的冷却速度: 空气冷却方式为 4 °C/秒

在上述条件下制造熔融 Zn-Al-Mg〔Ti · B〕电镀钢板, 测定所得到的电镀钢板的电镀层的组织和表面外观, 其结果列于表 5。

表 5

No	溶组成 wt%				电镀层组织	外观评价	
	Al	Mg	Ti	B		斑点有无	有无小疙瘩
1	6.2	3.0	无添加	无添加	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
2	"	"	0.001	0.0005	"	有	无
3	"	"	0.001	0.003	"	有	无
4	"	"	0.001	0.045	"	有	无
5	"	"	0.001	0.081	"	有	有
6	6.2	3.0	0.002	0.0005	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
7	"	"	0.002	0.001	$Zn_2Mg$	无	无
8	"	"	0.002	0.043	"	无	无
9	"	"	0.002	0.051	"	无	有
10	6.2	3.0	0.010	0.0006	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
12	"	"	0.010	0.002	$Zn_2Mg$	无	无
13	"	"	0.010	0.030	"	无	无
14	"	"	0.010	0.049	"	无	有
15	6.2	3.0	0.040	0.0008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
16	"	"	0.040	0.004	$Zn_2Mg$	无	无
17	"	"	0.040	0.015	"	无	无
18	"	"	0.040	0.045	"	无	无
19	"	"	0.040	0.061	"	无	有
20	6.2	3.0	0.080	0.008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
21	"	"	0.080	0.002	$Zn_2Mg$	无	无
22	"	"	0.080	0.035	"	无	无
23	"	"	0.080	0.055	"	无	有
24	6.2	3.0	0.100	0.0007	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	无
25	"	"	0.100	0.002	$Zn_2Mg$	无	无
26	"	"	0.100	0.030	"	无	无
27	"	"	0.100	0.051	"	无	有
28	6.2	3.0	0.135	0.0008	$Zn_2Mg+Zn_{11}Mg_2$	有	有
29	"	"	0.135	0.015	$Zn_2Mg$	无	有
30	"	"	0.135	0.055	"	无	有

在图 5 所表示的电镀层组织中,  $[Zn_2Mg]$  表示的是〔初晶 Al 相〕和  $[Al/Zn/Zn_2Mg]$  的三元共晶组织〕的总量在 80 体积%以上,  $[Zn \text{ 单相}]$  在 15 体积%以下。而  $[Zn_2Mg + Zn_{11}Mg_2]$  表示的是在具有上述  $Zn_2Mg$  系的相的组织中, 斑点状的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相以可目测的大小出现。由于该斑点状的  $Zn_{11}Mg_2$  系的相比其周围更光亮而变成醒目的图案, 并且, 如果这部分在室内放置 24 小时, 则比其它部分更优先氧化, 变成浅茶色, 因此更加醒目。在表 5 中所表示的外观评价中, 斑点〔有〕的是指通过目测观察电镀之后和电镀后经过 24 小时之后的表面, 可以看见  $Zn_{11}Mg_2$  系的相, 斑点〔无〕的是指不能看见这些斑点。而且小疙瘩〔有〕的是指由于在电镀层中产生粗大的结晶物引起在电镀层上发生凹凸。

由表 5 的结果可见通过添加  $Ti \cdot B$ ,  $Zn_{11}Mg_2$  系的相的斑点难以结晶出来, 可得到良好的表面性状。特别是, 在只添加  $B$  的情况下, 这种效果差,  $Ti$  和  $B$  具有复合添加的效果。但是, 如果  $Ti \cdot B$  的量比本发明所规定的范围多, 产生小疙瘩, 表面性状恶化。

进而, 电镀浴组成为下面的〔1〕~〔5〕, 即

〔1〕  $Al = 4.0$  重量%

$Mg = 1.2$  重量%

$Ti = 0 \sim 0.135$  重量%

$B = 0 \sim 0.081$  重量%,

余量 =  $Zn$

〔2〕  $Al = 4.2$  重量%

$Mg = 3.2$  重量%

$Ti = 0 \sim 0.135$  重量%

$B = 0 \sim 0.081$  重量%,

余量 =  $Zn$

〔3〕  $Al = 6.2$  重量%

$Mg = 1.1$  重量%

$Ti = 0 \sim 0.135$  重量%

$B = 0 \sim 0.081$  重量%,



余量 = Zn

[4] Al = 6.1 重量%

Mg = 3.9 重量%

Ti = 0 ~ 0.135 重量%

B = 0 ~ 0.081 重量%,

余量 = Zn

[5] Al = 9.5 重量%

Mg = 3.8 重量%

Ti = 0 ~ 0.135 重量%

B = 0 ~ 0.081 重量%,

余量 = Zn

除此之外, 按照与实施例5同样的条件重复制造。其结果, 如 [1] ~ [5] 所示, 在改变 Al 量和 Mg 量的情况下, 也得到与表 5 所示的各个 Ti 量 · B 量完全相同的电镀层组织和外观评价。即 Ti 和 B 的添加效果与在本发明所规定的 Al 和 Mg 的添加范围中的 Al 量和 Mg 量无关。

#### [实施例 6]

有无添加 Ti · B, 浴温 and 冷却速度与电镀层的组织和表面外观的关系。

#### [处理条件]

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 弱脱酸的热轧带钢 [线上酸洗], 板厚度: 2.3 毫米

还原炉的最高板温: 580 °C。

还原炉内气体的露点: -30 °C

电镀浴的组成:

Al = 6.2 重量%,

Mg = 3.0 重量%,

Ti = 0 或者 0.030 重量%

B = 0 或者 0.015 重量%,

余量 = Zn

电镀浴温: 390 ~ 500 °C

浸渍时间: 5 秒之内

电镀之后的冷却速度：空气冷却方式为  $0.5 \sim 10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$

在上述条件下，改变电镀浴温和电镀之后的冷却速度制造熔融电镀钢板，测定所得到的电镀钢板的电镀层的组织和表面外观，其结果列于表 6。在表 6 中电镀层组织的表示和外观评价斑点的有无与表 5 的说明中相同。

表 6

No	浴组成 wt%				浴温 $^{\circ}\text{C}$	冷却速度 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$	电镀层组织	外观评价 斑点有无
	Al	Mg	Ti	B				
1	6.2	3.0	0.030	0.015	390	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}+\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$	有
2			"		390	4	"	有
3			"		390	7	$\text{Zn}_2\text{Mg}$	无
4			"		390	10	"	无
5	6.2	3.0	0.030	0.015	410	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}$	无
6			"		410	4	"	无
7			"		410	7	"	无
8	6.2	3.0	0.030	0.015	430	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}$	无
9			"		430	4	"	无
10			"		430	7	"	无
11	6.2	3.0	0.030	0.015	460	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}$	无
12			"		460	4	"	无
13			"		460	7	"	无
14	6.2	3.0	0.030	0.015	500	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}$	无
15			"		500	4	"	无
16			"		500	7	"	无
17	6.2	3.0	无添加	无添加	410	0.5	$\text{Zn}_2\text{Mg}+\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$	有
18			"		410	4	"	有
19			"		410	7	"	有
20			"		430	0.5	"	有
21			"		430	4	"	有
22			"		430	7	"	有
23			"		460	0.5	"	有
24			"		460	4	"	有
25			"		460	7	"	有

由表 6 的结果可见,与没有添加 Ti · B 的相比,添加 Ti · B 的浴即使浴温低,冷却速度慢,也不出现  $Zn_{11}Mg_2$  系的相的斑点。即,添加 Ti · B 的浴如果在图 11 所示的斜线区域的浴温和冷却速度下进行熔融电镀处理,实际上变成〔初晶 Al 相〕和〔Al/Zn/ $Zn_2Mg$  的三元共晶组织〕,得到外观无  $Zn_{11}Mg_2$  系的斑点的外观均一的制品。相反,在未添加 Ti · B 的情况下,如图 11 所示,浴温理想的是 470 ℃ 以上,在不到 470 ℃ 时,如果冷却速度在 10 ℃/秒以上,则出现  $Zn_{11}Mg_2$  系相的斑点。

#### [实施例 7]

电镀组成〔在添加 Ti · B 时,特别是 Al 的量〕与耐腐蚀性和密合性的关系。

#### [处理条件]

处理设备: Sendzimir 型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 中碳钢的热轧带钢〔厚度: 1.6 毫米〕

还原炉的最高板温: 600 ℃。

还原炉内气体的露点: -40 ℃

电镀浴的组成:

Al = 0.15 ~ 13.0 重量%,

Mg = 3.0 重量%,

Ti = 0.05 重量%

B = 0.025 重量%,

余量 = Zn

电镀浴温: 440 ℃

浸渍时间: 3 秒

电镀之后的冷却速度: 空气冷却方式为 4 ℃/秒

在上述条件下制造熔融 Zn-Al-Mg〔Ti · B〕电镀钢板,与实施例 2 相同对所得到的熔融电镀钢板进行耐腐蚀性试验和密合性试验。结果列于表 7。

表 7

	电镀浴的组成 (重量%)				SST 腐蚀 减少量 g/m <sup>2</sup>	密合性
	Al	Mg	Ti	B		
1	0.15	3.0	0.05	0.025	3.5	◎
2	2.0	3.0	0.05	0.025	2.9	◎
3	4.0	3.0	0.05	0.025	1.8	◎
4	5.5	3.0	0.05	0.025	1.7	◎
5	7.0	3.0	0.05	0.025	1.6	◎
6	9.0	3.0	0.05	0.025	1.4	◎
7	10.5	3.0	0.05	0.025	1.4	△
8	13.5	3.0	0.05	0.025	1.4	×

由表 7 的结果可见, Al 的量在 4.0 % 以上, 耐腐蚀性优良, 但是如果超过了 10 %, 则密合性不良。这是由于合金层 [Fe-Al 合金层] 的异常发达所造成的。

#### [实施例 8]

关于电镀层表面的线状条纹图案和对其的抑制。本实施例表示的是在没有密封箱的状态下, 采用氮气和空气的混合气体作为擦拭气体的实施例。

在下面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 根据前面记载的 [1] 式来求得所得到的熔融电镀钢板的表面陡度。

#### [电镀条件]

处理设备: 全反射式管型连续熔融电镀生产线

处理钢板: 中碳铝淬火钢的热轧带钢 [厚度: 1.6 毫米]

还原炉的最高板温: 600 °C。

该炉内气体的露点: -30 °C

电镀浴温: 400 °C

浸渍时间: 4 秒

擦拭气体: 氮气 + 空气 [将氧研究为 0.1 ~ 12 体积%]

电镀之后的冷却速度: 空气冷却方式为 8 °C/秒

电镀的镀覆量: 50、100、150 或者 200g/m<sup>2</sup>

电镀浴的组成:

Al = 6.2 重量%,

Mg = 3.5 重量%,

Ti = 0.01 重量%

B = 0.002 重量%,

余量 = Zn

表 8 表示对于上述各镀覆量, 改变擦试气体中的氮气和空气的混合比例 [改变氧的浓度] 得到的各个电镀钢板的陡度的测定结果。表中的线状条纹图案的评价是通过目测观察该条纹图案, 分为 3 个等级进行评价, 完全观察不到该条纹图案或者极轻微而外观完全没有问题的为 ○, 可观察到该条纹图案但是不很大的为 △, 明确观察到的为 ×。

表 8

电镀附着量 (单面) (g/m <sup>2</sup> )	擦试气体中的 氧气浓度 (体积%)	陡度 (%)	线状条纹图 案的评价
50	0.1	0.04	○
50	1.0	0.05	○
50	3.0	0.07	○
50	5.0	0.08	○
50	8.0	0.11	△
50	12.0	0.13	△
100	0.1	0.05	○
100	1.0	0.06	○
100	3.0	0.08	○
100	5.0	0.11	△
100	8.0	0.12	△
100	12.0	0.18	×
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.06	○
150	3.0	0.09	○
150	5.0	0.12	△
150	8.0	0.14	△
150	12.0	0.25	×
200	0.1	0.06	○
200	1.0	0.08	○
200	3.0	0.10	○
200	5.0	0.12	△
200	8.0	0.16	×
200	12.0	0.32	×

由表 8 的结果可见, 如果擦试气体中的氧浓度在 3 体积% 以下, 任何镀覆量的陡度在 0.1 以下, 得到外观没有问题的电镀钢板。但是, 在特别情况下, 镀覆量在  $50\text{g/m}^2$  的情况下, 擦试气体中的氧浓度允许为 5 体积%。

#### [实施例 9]

关于电镀层表面的线状条纹图案和对其的抑制。本实施例表示在没有密封箱的状态下, 作为擦试气体使用燃烧排气的例子。

在下面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板, 根据上述的式〔1〕求得所得到的熔融电镀钢板的表面的陡度。

#### [电镀条件]

处理设备: NOF 型连续熔融电镀设备

处理钢板: 低碳铝淬火钢的热轧带钢〔厚度: 0.8 毫米〕

还原炉的最高板温:  $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

还原炉内气体的露点:  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$

电镀浴温:  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

浸渍时间: 3 秒

擦试气体: 无氧化炉内燃烧排气〔改变氧浓度〕

电镀之后的冷却速度: 以空气冷却方式为  $12\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{秒}$

电镀的镀覆量: 50、100、150 或者  $200\text{g/m}^2$

电镀浴的组成:

Al = 9.1 重量%,

Mg = 2.0 重量%,

Ti = 0.02 重量%

B = 0.004 重量%,

余量 = Zn

表 9 表示对于上述各镀覆量, 改变作为擦试气体所使用的燃烧排气中的氧浓度情况下的各个电镀钢板的陡度的测定结果。燃烧排气中的氧浓度通过无氧化炉的空燃比变化和燃烧排气的后燃烧的组合, 如表中所表示的那样予以变化。表中的线状条纹图案的评价与实施例 8 的相同。

通过无氧化炉的空燃比变化和燃烧排气的后燃烧条件的变化, 排气中的二氧化碳浓度和水蒸气浓度也发生变化。其变化幅度如下。

氧浓度: 0.1 - 12 体积%

二氧化碳浓度: 0.3~10 体积%

水蒸气浓度: 1.5 - 5.3 体积%

表 9

电镀附着量 (单面) (g/m <sup>2</sup> )	擦拭气体中的 氧浓度 (体积%)	陡度 (%)	线状条纹图案 的评价
50	0.1	0.04	○
50	1.0	0.06	○
50	3.0	0.07	○
50	5.0	0.08	○
50	8.0	0.12	△
50	12.0	0.15	△
100	0.1	0.05	○
100	1.0	0.06	○
100	3.0	0.09	○
100	5.0	0.12	△
100	8.0	0.14	△
100	12.0	0.18	×
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.07	○
150	3.0	0.09	○
150	5.0	0.12	△
150	8.0	0.15	△
150	12.0	0.26	×
200	0.1	0.07	○
200	1.0	0.09	○
200	3.0	0.10	○
200	5.0	0.13	△
200	8.0	0.18	×
200	12.0	0.35	×

由表 9 的结果可见，即使将含有二氧化碳和水蒸气的燃烧排气用作擦试气体，如果气体中的氧浓度在 3 体积%以下，对任何镀覆量，陡度都会在 0.1 以下，可以得到外观没有问题的电镀钢板。由此可见与对陡度有影响的含 Mg 的氧化膜形态有关的是游离的氧，如果不是  $\text{CO}_2$  中的氧和  $\text{H}_2\text{O}$  中的氧的游离氧的浓度不超过 3 体积%，陡度会在 0.1 以下。但是，在特殊情况下，在镀覆量为  $50\text{g/m}^2$  的情况下，擦试气体中的氧浓度允许达到 5 体积%。

#### [实施例 10]

关于电镀层表面的线状条纹图案和对其的抑制。本实施例表示的是在安装密封箱的状态下，从密封箱内的擦拭喷嘴吹出燃烧排气的例子。

如图 13 所示，擦拭喷嘴 5 放置并安装在密封箱 6 中，从擦拭喷嘴 5 吹出的燃烧排气的氧浓度与实施例 9 的情况一样进行变化。通过气体分析测定，可以确认擦试气体中的氧浓度和密封箱内的氧浓度有极近似的关系。因此，操作时，密封箱内可保持与擦试气体组成相同的气体氛围。

电镀条件和浴组成与实施例 9 的情况实质上一致，在各个镀覆量下改变擦试气体的氧浓度，测定所得到的电镀钢板的陡度，得到表 10 的结果。在表 10 中，〔密封箱内的氧浓度〕用擦试气体中的氧浓度的测定值表示。通过改变无氧化炉的空燃比和燃烧排气的后燃烧条件，改变排气中的二氧化碳浓度和水蒸气浓度，其变化幅度与实施例 9 的情况相同。



表 10

电镀附着量 (单面) (g/m <sup>2</sup> )	密封箱中的氧 浓度 (体积%)	陡度 (%)	线状条纹图案 的评价
50	0.1	0.03	○
50	1.0	0.04	○
50	3.0	0.04	○
50	5.0	0.06	○
50	8.0	0.07	○
50	12.0	0.11	△
100	0.1	0.04	○
100	1.0	0.04	○
100	3.0	0.06	○
100	5.0	0.06	○
100	8.0	0.08	○
100	12.0	0.12	△
150	0.1	0.05	○
150	1.0	0.05	○
150	3.0	0.06	○
150	5.0	0.07	○
150	8.0	0.09	○
150	12.0	0.14	△
200	0.1	0.05	○
200	1.0	0.06	○
200	3.0	0.06	○
200	5.0	0.08	○
200	8.0	0.10	○
200	12.0	0.15	△

由表 10 的结果可见, 即使将含有二氧化碳和水蒸气的燃烧排气用作擦拭气体, 如果擦拭气体中的氧浓度, 乃至密封箱内的氧浓度在 8 体积%以下, 则在任何镀覆量下, 陡度都在 0.1 以下, 可得到外观没有问题的电镀钢板。

#### [实施例 11]

本例是表示陡度的实施例。上述表 8 ~ 10 的陡度的测定按照本文的说明进行, 其实际的测定例举例如下。

图 14 是表示所测定的电镀钢板的表面凹凸曲线的一个例子。该曲线沿着通板方向〔带钢的长度方向〕采用触针式表面凹凸形状测定器来测定,

基准长度  $[L]$  采用  $250 \times 10^3$  微米  $[250 \text{ 毫米}]$ 。

在该凹凸曲线上划中心线，求：

至中心线的各峰高  $= m_1$

$L$  中峰的数目  $= Nm$

至中心线的各峰谷的深度  $= V_1$

$L$  中的峰谷的数目  $= Vm$ 。

由此可计算：

平均峰高  $M = \Sigma m_1 / Nm$

平均峰谷的深度  $V = \Sigma V_1 / Vm$

平均间距  $= L / Nm$ 。

由此求得平均高低差  $= [M + V]$ ，用平均间距除以该平均高低差，用 % 表示，求得陡度。如果简化该操作，陡度  $[\%] = 100 \times Nm \times [M + V] / L$ 。

按照表 8 的电镀镀覆量  $= 150\text{g/m}^2$ ，擦试气体中的氧浓度  $= 5.0$  体积 % 条件下得到的电镀钢板，求得  $L = 250 \times 10^3$  微米， $\Sigma m_1 = 172$  微米， $Nm = 25$ ， $\Sigma V_1 = 137$  微米， $Vm = 25$ ，平均高低差  $[M + V] = 12.4$  微米，平均间距  $= 10 \times 10^3$  微米。

因此，计算出陡度  $= 0.12\%$ 。

图 15 表示以上测定的陡度和线状条纹图案的目测评价的关系。图 15 的上段表示陡度的值  $[$ 更进一步说是平均高低差和平均间距的值 $]$  和在实施例 8 说明的目测评价的关系，图 15 的下段是表示其的图表。从图 15 可见陡度在  $0.10\%$  以下的电镀钢板是没有线状条纹图案的工业制品。

#### [实施例 12]

关于电镀层表面的线状条纹图案和对其的抑制。本实施例表示添加 Be 的量和该条纹图案的关系。

在下面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板，目测观察所得到的熔融电镀钢板的表面上出现的条纹图案的程度，分 4 个等级进行评价。评价基准如下。

条纹图案大  $[$ 图 16 的照片  $[a]$  中表示代表例 $]$ ... 用  $\times$  记号表示

条纹图案大  $[$ 图 16 的照片  $[b]$  中表示代表例 $]$ ... 用  $\triangle$  记号表示

条纹图案小〔图 16 的照片〔c〕中表示代表例〕…用○记号表示  
无条纹图案〔图 16 的照片〔d〕中表示代表例〕…用◎记号表示

图 16〔a〕～〔d〕的照片均比实物缩小 65%〔照片上的 6.5 毫米是实际的 10 毫米〕，为了易于拍摄条纹图案，从与线状条纹图案垂直的方向〔电镀方向=带钢的长度方向〕照射光源进行拍摄。

**〔电镀条件〕**

处理设备：连续熔融电镀模拟装置

处理钢板：弱脱酸钢的钢板〔厚度：0.8 毫米〕

通板速度：50m/分钟

电镀浴温：400℃

浸渍时间：3 秒

擦拭气体：氧浓度为 5 体积%，余量为氮气的氮气类气体

擦拭喷嘴的位置：浴上 100 毫米

电镀浴的组成：

Al = 5.8 重量%，

Mg = 3.1 重量%，

B = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

如表 11 所示，对于改变 Be 的量的各个电镀浴来说，通过研究擦拭气体的喷射压力来控制附着量。对各个电镀钢板上出现的条纹图案以表面质地评价列于表 11。

表 11

编号	单面的附着量 (g/m <sup>2</sup> )	Be 的含量 (重量%)	表面质地评价
1	50	0	○
2	"	0.0006	○
3	"	0.001	◎
4	"	0.015	◎
5	"	0.05	◎
6	100	0	△
7	"	0.0006	△
8	"	0.001	◎
9	"	0.015	◎
10	"	0.05	◎
11	150	0	×
12	"	0.0006	×
13	"	0.001	◎
14	"	0.015	◎
15	"	0.05	◎
16	200	0	×
17	"	0.0006	×
18	"	0.001	○
19	"	0.015	◎
20	"	0.05	◎

从表 11 的结果可见, 镀覆量越多, 条纹图案越醒目, 在任何镀覆量下, 由添加 Be 而使条纹图案减少, 其效果是从 Be 的含量为 0.001 重量%时开始。因此, 随着 Be 添加量的增加, 评价等级提高, 到 0.05 重量%达到饱和。

使电镀浴组成在下面的〔1〕—〔7〕之外, 重复本实施例 12 的操作。其结果是不管何种浴组成, 均得到与表 11 完全相同的表面质地评价。

〔1〕 Al = 5.8 重量%

Mg = 1.5 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

〔2〕 Al = 9.5 重量%

Mg = 3.6 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

〔3〕 Al = 9.5 重量%

Mg = 1.2 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

[4] Al = 5.8 重量%

Mg = 3.1 重量%

Ti = 0.03 重量%

B = 0.006 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

[5] Al = 5.8 重量%

Mg = 1.5 重量%

Ti = 0.03 重量%

B = 0.006 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

[6] Al = 9.5 重量%

Mg = 3.6 重量%

Ti = 0.01 重量%

B = 0.002 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

[7] Al = 9.5 重量%

Mg = 1.2 重量%

Ti = 0.01 重量%

B = 0.002 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

#### [实施例 13]

除了按照下面的电镀条件之外，重复实施例 12 的操作。各个电镀钢板上出现的条纹图案以与实施例 12 相同的评价方法来评价，其结果列于表 12。

[电镀条件]

处理设备：连续熔融电镀模拟装置

处理钢板：弱脱酸钢的钢板〔厚度：0.5 毫米〕

通板速度：100m/分钟

电镀浴温：420 ℃

浸渍时间：2 秒

擦拭气体：空气

擦拭喷嘴的位置：浴上 150 毫米

电镀浴的组成：

Al = 6.5 重量%，

Mg = 1.1 重量%，

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

表 12

编号	单面的附着量 (g/m <sup>2</sup> )	Be 的含量 (重量%)	表面质地评价
1	50	0	○
2	"	0.0006	○
3	"	0.001	◎
4	"	0.015	◎
5	"	0.05	◎
6	100	0	×
7	"	0.0006	△
8	"	0.001	◎
9	"	0.015	◎
10	"	0.05	◎
11	150	0	×
12	"	0.0006	×
13	"	0.001	○
14	"	0.015	◎
15	"	0.05	◎
16	200	0	×
17	"	0.0006	×
18	"	0.001	○
19	"	0.015	◎
20	"	0.05	◎

由表 12 的结果可见镀覆量越多，条纹图案越醒目，不论任何镀覆量，由于添加 Be 而使条纹图案减少，其效果是从 Be 的含量为 0.001 重量%的

程度开始出现。

除了使电镀浴组成为下面的〔1〕~〔3〕之外,重复操作本实施例13。其结果是不管何种浴组成,均得到与表12完全相同的表面质地评价。

〔1〕 Al = 6.5 重量%

Mg = 2.6 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

〔2〕 Al = 6.5 重量%

Mg = 2.6 重量%

Ti = 0.02 重量%

B = 0.004 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

〔3〕 Al = 6.5 重量%

Mg = 1.1 重量%

Ti = 0.02 重量%

B = 0.004 重量%

Be = 0、0.0006、0.001、0.015 或者 0.05 重量%

余量 = Zn

#### [实施例 14]

本实施例表示的是采用添加了 Be 的浴得到的电镀钢板的耐腐蚀性。

在下面的条件下制造熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板,测定所得到的熔融电镀钢板的耐腐蚀性。耐腐蚀性是用 800 小时 SST〔根据 JIS-Z-2371 的盐水喷雾试验〕之后的腐蚀减少量进行评价〔g/m<sup>2</sup>〕,其结果列于表 13。

#### [电镀条件]

处理设备: 连续熔融电镀模拟装置

处理钢板: 弱脱酸钢的钢板〔厚度: 0.8 毫米〕

通板速度: 70m/分钟

电镀浴温: 400℃

浸渍时间: 3 秒

擦试气体: 5 体积%  $O_2$  + 余量为  $N_2$

擦拭喷嘴的位置: 浴上 100 毫米的位置

单面镀覆量:  $150g/m^2$

电镀浴的组成:

Al = 6.2 重量%,

Mg = 2.8 重量%,

Ti = 0.01 重量%

B = 0.002 重量%

B = 0、0.001、0.02、0.04、0.06 或者 0.08 重量%

余量 = Zn

表 13

编号	Be 的含量(重量%)	侵蚀减少量
1	0	17
2	0.001	17
3	0.02	17
4	0.04	18
5	0.06	25
6	0.08	28

表 13 的结果可见, 在添加 Be 至 0.05 重量%时, 对耐腐蚀性没有影响。

通过以上的说明, 本发明提供了具有优良的耐腐蚀性和表面外观的熔融 Zn-Al-Mg 电镀钢板和有利地制造该电镀钢板的方法, 并且因其优良的耐腐蚀性, 可将以前的熔融 Zn 基电镀钢板的用途扩大到目前未涉及领域。



图 1

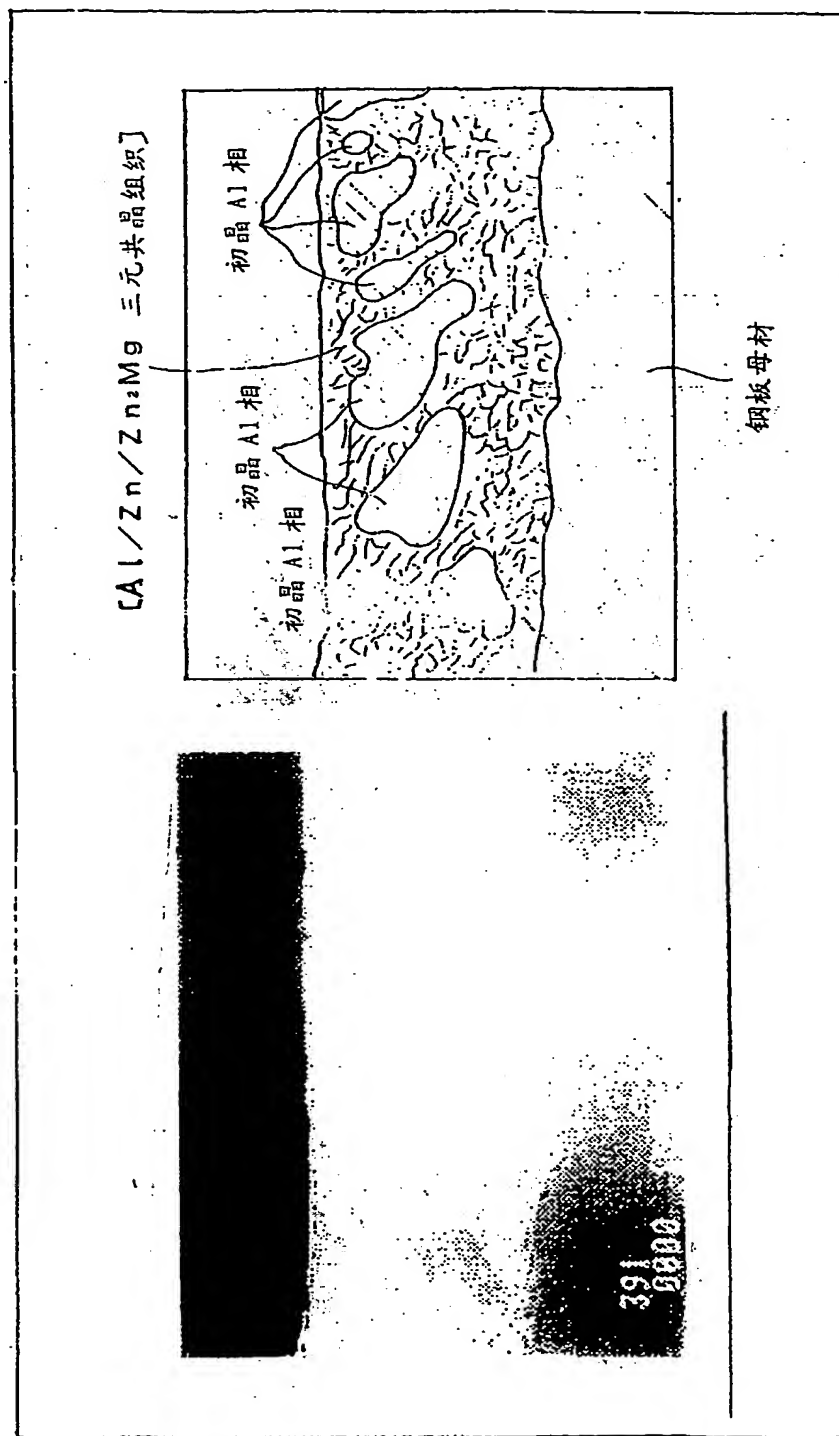


图 2

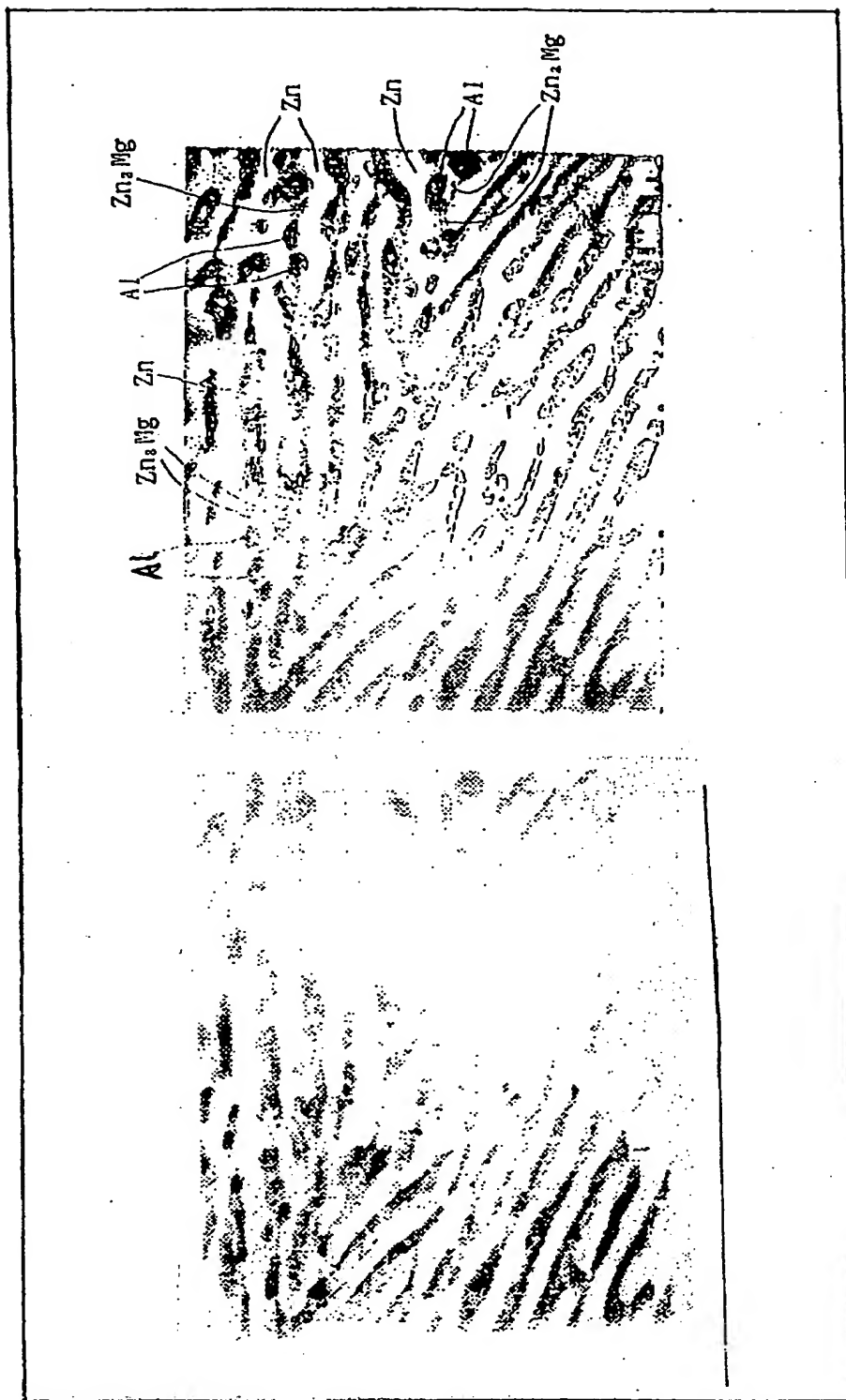


图3

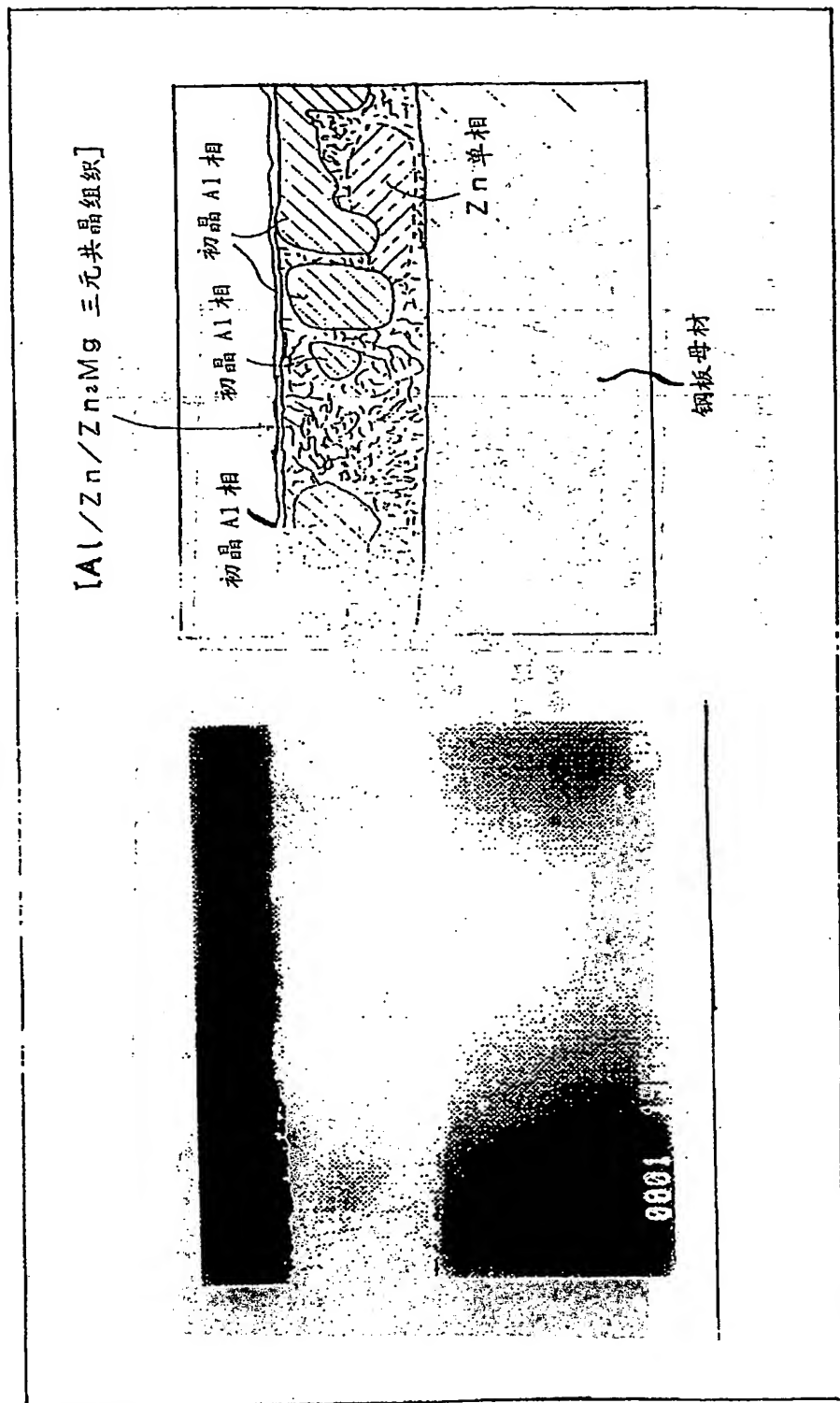


图 4

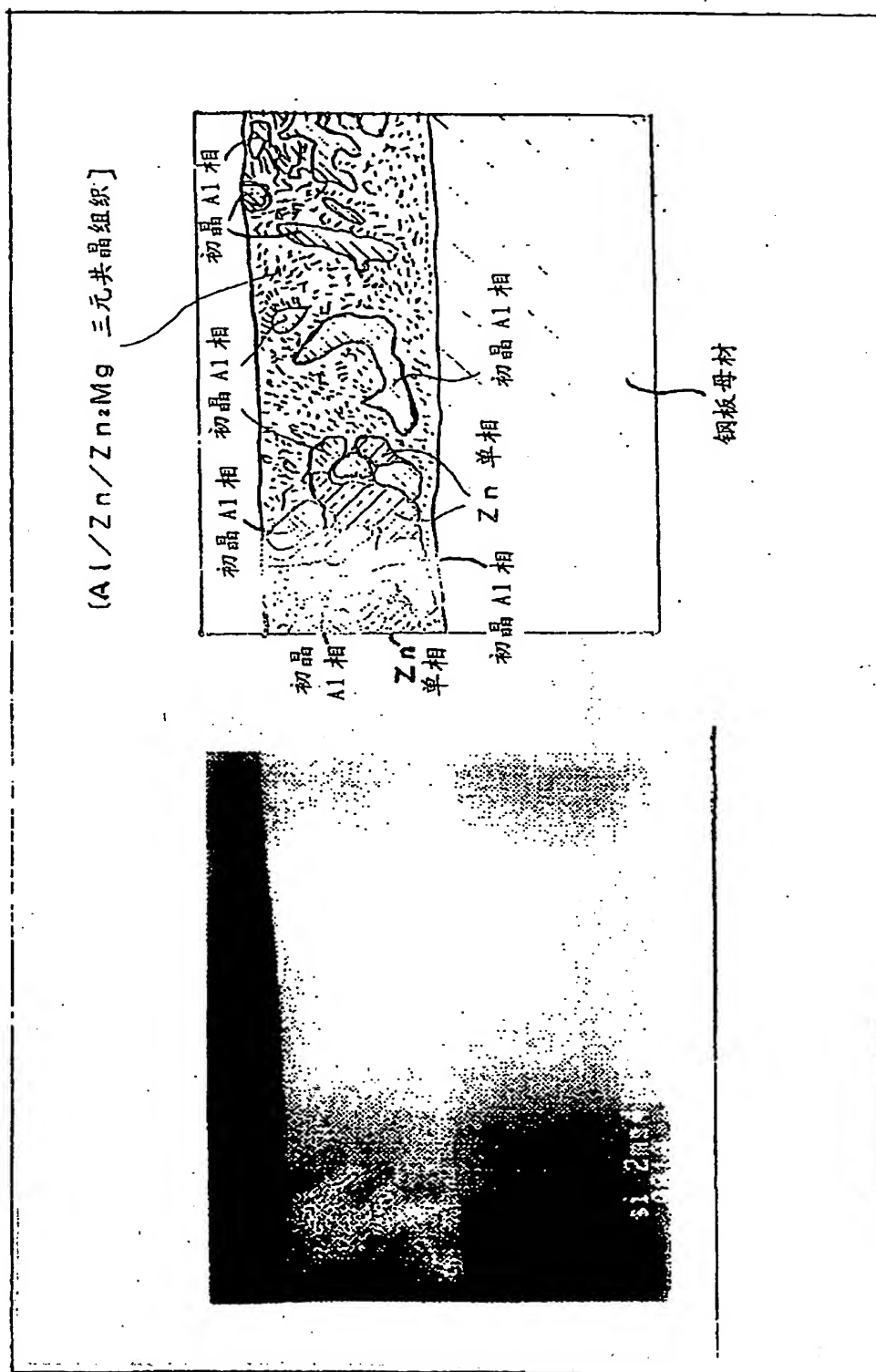


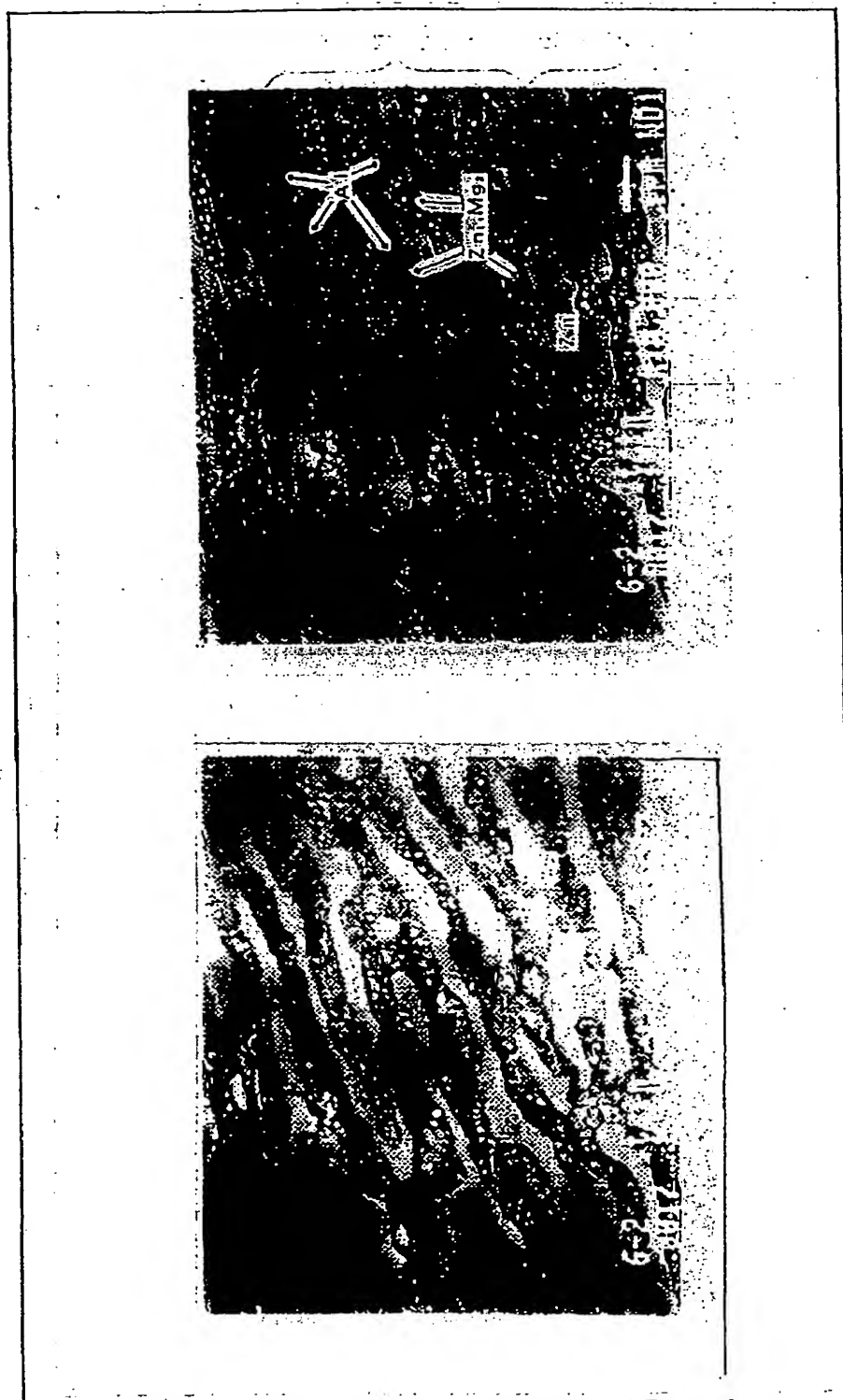
图 5



1 cm



图7



8

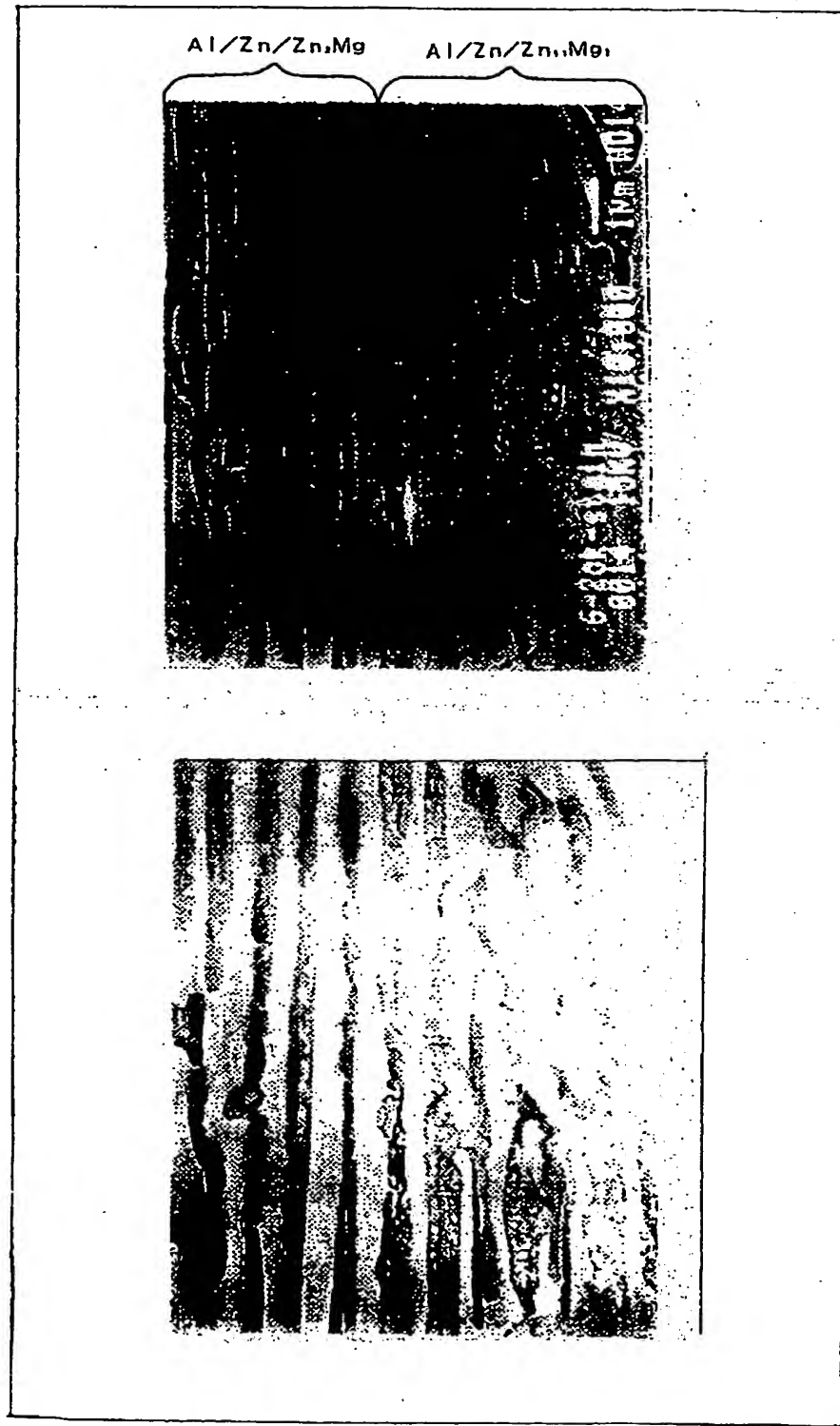
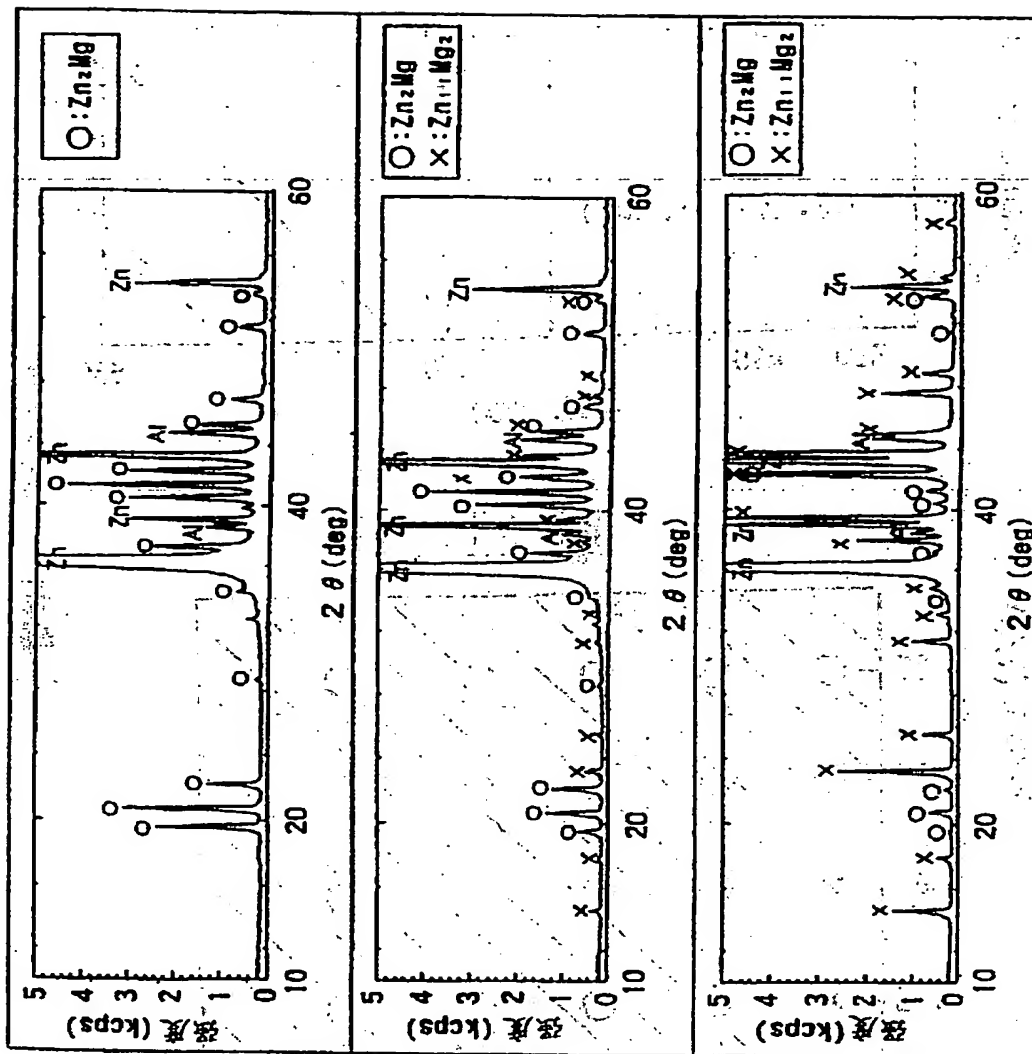




图9



X射线衍射结果 ( $\text{Cu-K}\alpha$ )

图 10

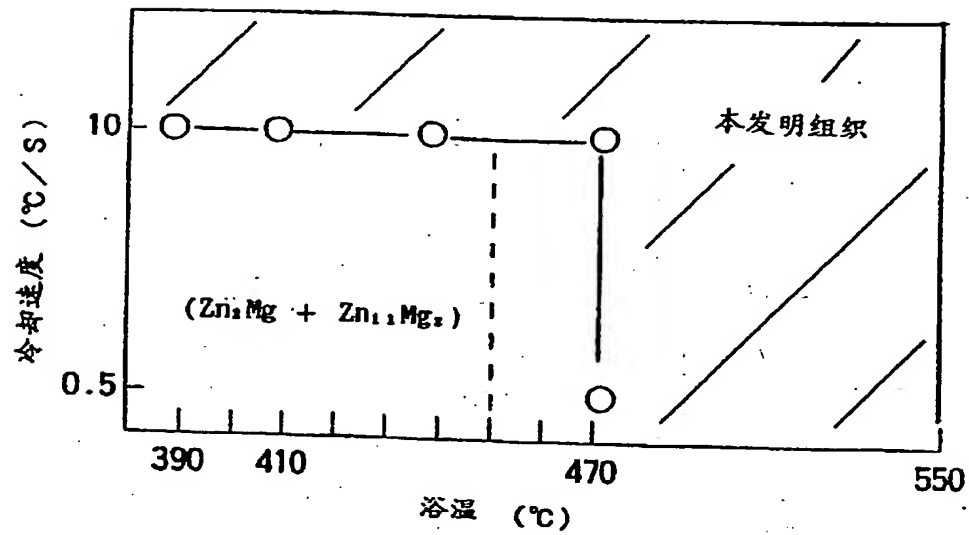


图 11

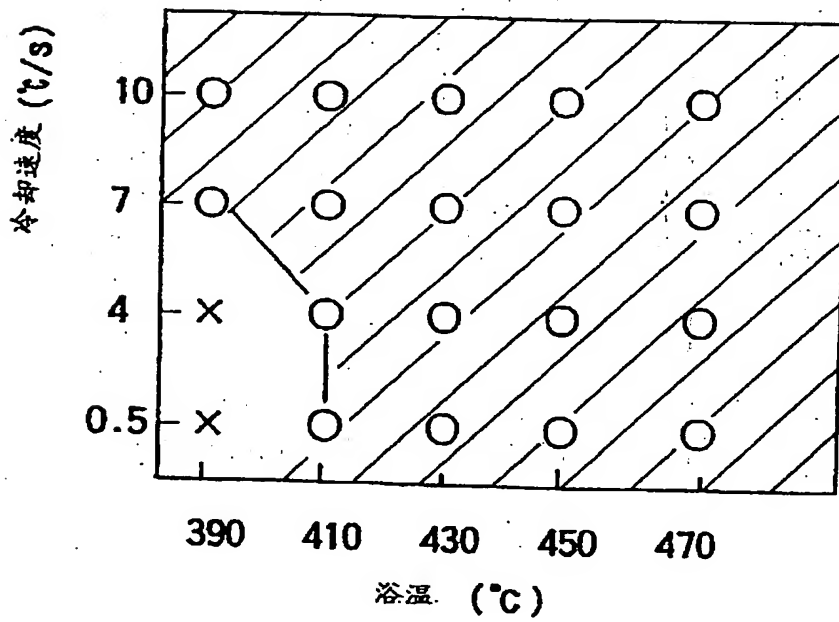


图 12

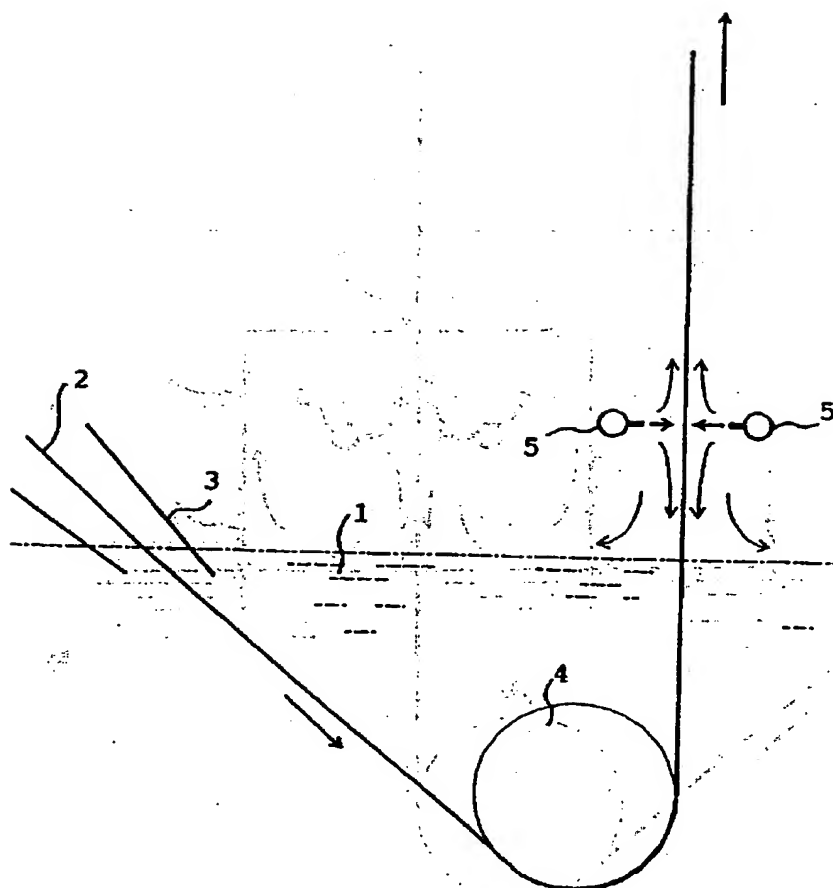


图 13

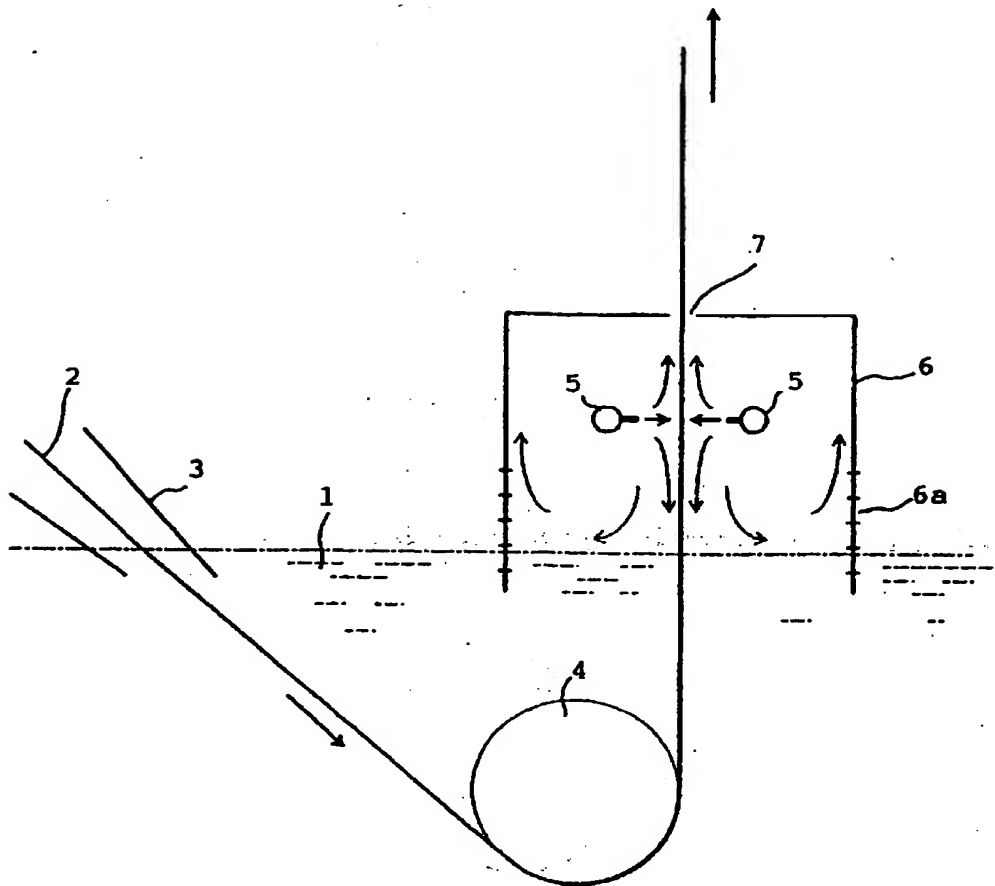
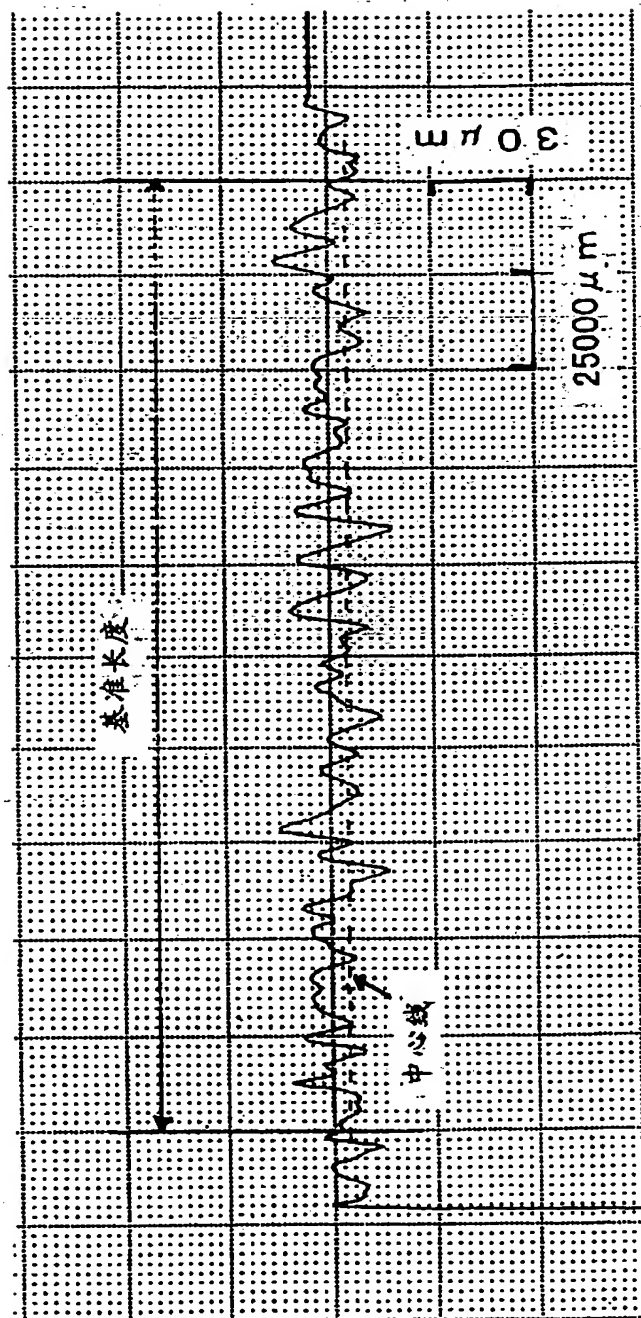


图 14



电镀钢板表面的凹凸形状曲线例

图 15

No	平均高低差 ( $\mu\text{m}$ )	间距 ( $\mu\text{m}$ )	陡度 (%)	目视评价
1	1.21	206612	0.025	○
2	5.06	49407	0.040	○
3	5.50	45455	0.048	○
4	3.63	68871	0.057	○
5	5.64	44326	0.065	○
6	4.79	52192	0.090	○
7	11.00	22727	0.101	△
8	5.29	47259	0.110	△
9	4.72	52966	0.121	△
10	12.34	20259	0.123	△
11	14.50	17241	0.133	△
12	22.12	11302	0.159	x
13	17.44	14335	0.181	x
14	16.20	15432	0.194	x
15	12.90	19380	0.237	x
16	35.89	6966	0.330	x

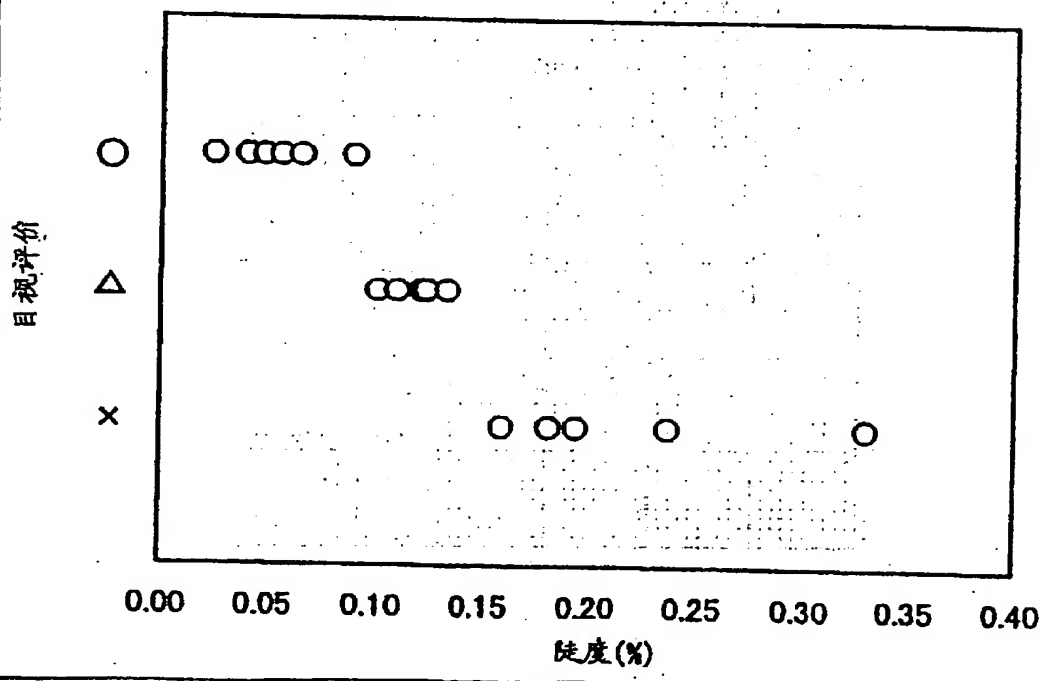


图 16

